UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS KOORDINATIONSVERHALTEN ACYCLISCHER UND CYCLISCHER VERBINDUNGEN DER 5. UND 6. HAUPTGRUPPE

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Chemie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

von
Diplom-Chemiker Manfred Thomas
aus Frankfurt am Main

Frankfurt am Main 1983

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538112_0005

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS KOORDINATIONSVERHALTEN ACYCLISCHER UND CYCLISCHER VERBINDUNGEN DER 5. UND 6. HAUPTGRUPPE

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Chemie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

von
Diplom-Chemiker Manfred Thomas
aus Frankfurt am Main

Frankfurt am Main 1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Chemie der
Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main

Dekan	Prof. Dr. D. Rehm
Erster Berichterstatter	Prof. Dr. H. Bock
Zweiter Berichterstatter	Prof. Dr. H. W. Roesky
Tag der mündlichen Prüfung	31. Januar 1983
Tag der Promotion	31. Januar 1983

Für Edith und

meine Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1979 bis September 1980 im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Frankfurt am Main und von Oktober 1980 bis August 1982 im Anorganisch-Chemischen-Institut der Universität Göttingen unter der Leitung von Herrn Prof.Dr.H.W.Roesky durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. H. W. Roesky

möchte ich herzlich danken für sein stets förderndes Interesse an meiner Arbeit, für wertvolle Diskussionen und Anregungen sowie für seine freundliche Betreuung und großzügige Unterstützung in fachlicher und menschlicher Hinsicht.

Mein besonderer Dank gilt ferner den Herren Chemielaboranten J.Schimkowiak und H.G.Schmidt für ihre Bemühungen um diese Arbeit.

Den Herren Prof.Dr.G.M.Sheldrick, Dr.W.Clegg, Dr.P.G. Jones, Dr.M.Noltemeyer, Dipl.Chem.M.Schmidt, Fräulein W.Pinkert, den Herren Prof.Dr.H.Fuess, Dr.J.W.Bats und Prof.Dr.B.Krebs danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen, Herrn W.Zolke für die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn W.Henneke für die IR-Spektren.

Allen weiteren Angestellten beider Institute bin ich für ihre Hilfsbereitschaft ebenfalls zu Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung und Aufgabenstellung Seite 1

B. Edukte 4

1. Metallhexafluoroarsenate 4

2. Schwefel, acyclische und cyclische Schwefel-Stickstoff-Verbindungen 7

a. Bis(sulfinylamino)sulfid 8

b. 1-Oxo-1λ^4,2,4λ^4,3,5,-trithiadiazol 9

c. 5-Oxo-1,3λ^4,2,4-dithiadiazol 9

d. 1,1-Dioxo-1λ^6,3λ^4,5,7λ^4,2,4,6,8-tetrathiatetrazol 10

3. Phosphane 11

C. Umsetzungen von Schwefel,acyclischen und cyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen mit Lewis-Säuren 13

1. Umsetzungen des Cyclooktaschwefels 13

a. Infrarot- und Ramanspektren 14

b. Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 6 19

2. Umsetzungen des Bis(sulfinylamino)sulfids 23

a. Infrarotspektren 26

b. Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen 7 und 8 28

I. Verbindung 7 28

II. Verbindung 8 35

3. Umsetzungen des 1-Oxo-1λ^4,2,4λ^4,3,5-trithiadiazols 41

a. Infrarotspektren 45

b. Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen

9, 10 und 11 49

I. Verbindung 9 und 10 49

II. Verbindung 11 56

4. Umsetzungen des 5-Oxo-1,3λ^4,2,4-dithiadiazols 62

a. Infrarot-und Ramanspektren 65

b. Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen

14 und 15b 71

I. Verbindung 14 71

II. Verbindung 15b 75

5. Umsetzung des 1,1-Dioxo-1λ^6,3λ^4,5,7λ^4,2,4 6,8-

tetrathiatetrazols 76

a. Infrarotspektren 78

b. Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 16 80

D. Oxidationsreaktionen von Phosphanen und ihr

Verhalten gegenüber Zink-bis(hexafluoro-

arsenat(V)) 87

1. Infrarot- und ^{31}P-NMR-Spektren 90

2. Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 18 95

E. Experimenteller Teil 98

F. Zusammenfassung 107

G. Literaturverzeichnis 113

A. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Chemie des Schwefels und seiner cyclischen und acyclischen Stickstoffverbindungen gehört zu den ältesten Zweigen der anorganischen Chemie. Bereits 1835 synthetisierte A. Gregory das Tetraschwefeltetranitrid [1]. Bis heute folgten eine große Zahl weiterer S-N-Verbindungen, von denen aber teilweise weder die Struktur noch die Bindungsverhältnisse eindeutig geklärt sind. R.J. Gillespie beschrieb diesen Zustand mit dem Satz:" It seems that we do not yet have a satisfactory description of the bonding in S-N-systems " [2].

Ein bewährtes Mittel zur Klärung der Struktur, der Bindungs- und Elektronenverhältnisse ist die Darstellung von Lewis-Säure-Addukten. Die Struktur des Tetraschwefeltetranitrids wurde zum Beispiel über hundert Jahre nach seiner Darstellung geklärt [3-6], während erste Aussagen über seine Eigenschaften in Komplexen bereits 1906 bzw. 1908 nach der Umsetzung von Metallhalogeniden ($SbCl_5$, $TiCl_4$, $MoCl_5$, $SnCl_4$) mit S_4N_4 durch O.C. Davis [7] und H. Wölbling [8] möglich waren. Mittlerweile sind eine große Anzahl von Lewis-Säure-Addukten des Tetraschwefeltetranitrids bekannt [9-27], von denen einige auch röntgenstrukturanalytisch untersucht sind:

$SbCl_5 \cdot S_4N_4$ (A) [16] $BF_3 \cdot S_4N_4$ (B) [23]

$SO_3 \cdot S_4N_4$ (C) [10] $FeCl_3 \cdot S_4N_4$ (D) [14]

$CuCl \cdot S_4N_4$ (E) [13] $CuCl_2 \cdot S_4N_4$ (F) [15]

In A-D fungiert S_4N_4 als einzähniger Ligand, die Verbindungen E und F besitzen einen polymeren Aufbau. Die Koordination erfolgt immer über Stickstoff an das Metallatom. In A-D hat das S_4N_4 eine sattelförmige Konformation. In E und F ist es 1,3N,N'-gebunden und besitzt die aus dem freien Zustand bekannte Käfigstruktur.

Erhitzt man den 1:1 Komplex des S_4N_4 mit $TiCl_4$ auf 125° C, so erhält man das $S_2N_2 \cdot TiCl_4$ [28]. Das S_2N_2, eines der kleinsten bekannten cyclischen SN-Systeme, ist darstellbar durch katalytische Thermolyse von S_4N_4-Dampf [29]. In freier Form polymerisiert es bereits bei tiefen Temperaturen sehr rasch. In Form seiner Lewis-Säure-Addukte, zugänglich nach der oben erwähnten Reaktion oder z.B. durch Umsetzung von S_4N_4 mit $AlCl_3$ [29], ist S_2N_2 stabil genug, um eingehend untersucht zu werden. Vom $S_2N_2 \cdot 2AlCl_3$ wurde kürzlich die Röntgenstrukturanalyse veröffentlicht [29].

Vom nächst größeren SN-System, dem S_3N_2, ist das Kation $S_3N_2^+$ bekannt [122]. Beschrieben ist auch das Oxid, das S_3N_2O [30,31], von dem vor kurzem die ersten Lewis-Säure-Addukte dargestellt wurden [32]. Von den größeren Schwefel-Stick-

stoffoxiden, dem cyclischen $S_4N_4O_2$ [31] und dem acyclischen $S_3N_2O_2$ [33,34], waren bislang keine Komplexe bekannt.

Von den fünfgliedrigen Schwefel-Stickstoff-Kohlenstoff-Ringen, dem S_2N_2CO [35,36] und dem $SN_2C_2Cl_2$ [37], sind einige Lewis-Säure-Addukte in der Literatur beschrieben [36,37,38].

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung von Lewis-Säure-Addukten des Schwefels und seiner cyclischen und acyclischen Stickstoffverbindungen. Als Lewis-Säuren sollten vor allem die Hexafluoroarsenate des Zinks, Cadmiums und Silbers Verwendung finden. Der Schwerpunkt lag auf der Darstellung kristalliner Produkte, um so Aussagen über die Liganden und deren Veränderungen treffen zu können.

Aufgrund der dabei gemachten Erfahrungen über das Oxidationsverhalten von Schwefeldioxid, in Gegenwart von Metallkationen, erschien es uns sinnvoll, zu untersuchen, ob Schwefeldioxid als Oxidationsmittel in Gegenwart von Zn^{2+} zur Darstellung von Polyphosphanpolyoxiden Verwendung finden kann.

B. Edukte

1. Metallhexafluoroarsenate

Metallhexafluoroarsenate lassen sich analog zur Darstellung von sogenanntem Alchemisten-Gold [39], $Hg_{2,85}AsF_6$ durch direkte Oxidation des Metalls mit Arsenpentafluorid in flüssigem Schwefeldioxid darstellen [40,41].

$$3\ AsF_5 + 6\ Hg \xrightarrow{SO_2} 2\ Hg_3AsF_6 + AsF_3 \qquad 1$$

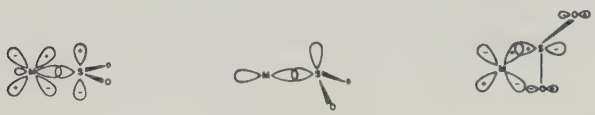
Metallhexafluoroarsenate zeichnen sich durch sehr gute Löslichkeit in SO_2 aus. Sie sind in Lösung starke Lewis-Säuren, da hier ein fast "nacktes" Metallkation vorliegt, bedingt durch die Größe des AsF_6^--Ions. Entsprechend sind in der Literatur einige Komplexe von Metallhexafluoroarsenaten beschrieben, wie z.B. die von R. Mews dargestellten Additionsverbindungen von NSF und NSF_3 [42-47].

Für die vorliegende Arbeit wurden folgende Hexafluoroarsenate dargestellt:

$Ag(AsF_6)$ [48]	1
$Zn(SO_2)_x\ (AsF_6)_2$ [49]	2
$Cd(SO_2)_x\ (AsF_6)_2$ [50]	3
$Ni(SO_2)_x\ (AsF_6)_2$ [51]	4
$Ho(SO_2)_x\ (AsF_6)_3$	5

In Abhängigkeit vom SO_2-Druck variiert der Gehalt an SO_2 von x = 2 - 4.

Mit Ausnahme von Silberhexafluoroarsenat(V) enthalten alle Verbindungen Schwefeldioxid. Aus der Literatur sind, wenn man die Einschlußverbindungen und die Verbindungen mit SO_2-Metall-Brückenbindungen ausklammert, drei mögliche Metall-SO_2-Bindungstypen [52] bekannt.



η^1 planar — η^1 pyramidal — η^2

A — B — C

Abb. 1: mögliche Metall-SO_2-Bindungen

Die Verbindungen des Typs A,B und C lassen sich anhand der IR-Spektren leicht unterscheiden. Aus der Gegenüberstellung in Tab. 1 geht hervor, daß das SO_2 in den Verbindungen 2-5 jeweils η^1-planar vorliegt.

Tab. 1: IR - Daten einiger SO_2-Metall-Komplexe

Bindungsart bzw. Verbindung	(SO_2), cm^{-1}		Lit.
η^1 planar	ν_{as}	1250 - 1330	53-55
	ν_s	1040 - 1150	
η^1 pyramidal	ν_{as}	1110 - 1230	56-58
	ν_s	990 - 1065	
η^2	ν_{as}	1100 - 1160	59-61
	ν_s	850 - 950	
$\overset{2}{=}$	ν_{as}	1330	49
	ν_s	1150	
$\overset{3}{=}$	ν_{as}	1330	50
	ν_s	1150	
$\overset{4}{=}$	ν_{as}	1325	51
	ν_s	1150	
$\overset{5}{=}$	ν_{as}	1340	
	ν_s	1160	

2. Schwefel, acyclische und cyclische Schwefel-Stickstoff-Verbindungen

Von Interesse für diese Arbeit waren Schwefel-Stickstoff-Verbindungen mit schwefeldioxidanalogen Gruppierungen und der elementare Schwefel. Er ist den Menschen seit Beginn der Kulturzeit bekannt [62-64] und heute ein unbegrenzt verfügbarer Rohstoff [115]. In jüngster Zeit waren Ringgröße und Reaktivität [116,117] unter Erhaltung der Ringsysteme Gegenstand eingehender Untersuchungen. Lewis-Säure-Addukte von neutralem Cyclooktaschwefel sind bisher nicht synthetisiert worden. Aus der Literatur sind lediglich charge-transfer Komplexe wie z.B. $CHI_3 \cdot 3S_8$ [118] und $SbI_3 \cdot 3S_8$ [119] und van der Waals Verbindungen des Typs $SnI_4 \cdot 2S_8$ [120] bekannt.

Schwefeldiimide und Schwefeloximide leiten sich formal vom O=S=O durch Ersetzen eines oder zweier Sauerstoffatome durch eine Imid-Gruppe ab [65]. Sie sind dem Schwefeldioxid isoelektronisch und isostrukturell [66]. Die Bindungslängen und -winkel liegen im Bereich der Daten des O=S=O (143,1 pm und 119°) [67].

2. a. Bis (sulfinylamino) sulfid

Bei der Umsetzung von S_4N_4 mit SO_2 in Thionylchlorid und bei der Reaktion von Thionylchlorid mit Ammoniak fand M. Becke-Goehring 1953 erstmals das $S(NSO)_2$ [33]. Einfacher läßt es sich aus Schwefeldichlorid mit N-(Trimethyksilyl)sulfinylamin entsprechend Gl. 2 darstellen [34]. Aufgrund seiner Struktur [68,69] (Abb. 2) kann es als Derivat des Sulfinylamins, HNSO, betrachtet werden.

$$SCl_2 + 2\ Me_3SiNSO \longrightarrow S(NSO)_2 + 2\ Me_3SiCl \qquad 2$$

Die Kernabstände betragen N-S(2) 153,4 pm; O-S 146,5 pm. Der Bindungswinkel O-S(2)-N beträgt 117,5°.

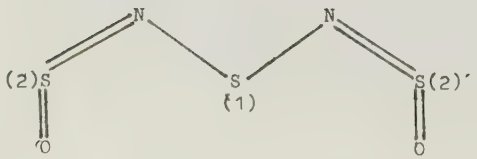
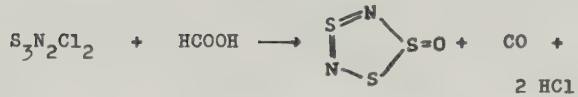


Abb. 2: Struktur des $S(NSO)_2$ [69]

2. b. 1-Oxo-1$\lambda^4$2,4λ^4,3,5,-trithiadiazol

S_3N_2O wurde erstmals durch die Umsetzung von Thionylfluorid mit $(S_2N_2Sn(CH_3)_2)_2$ dargestellt [30]. In wesentlich höheren Ausbeuten erhält man es durch Hydrolyse des $S_3N_2Cl_2$ mit Ameisensäure [31].

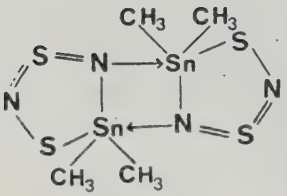


3

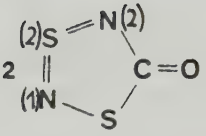
S_3N_2O ist der einzige bisher bekannte Schwefel-Stickstoffring mit einem exocyclischen Sauerstoff an einem dreifach koordinierten Schwefel der formalen Oxidationsstufe +4 [32]. Er enthält zwei SO_2-analoge Gruppen (N=S=N und $^{N}_{S}\!>\!S=O$) und sollte demnach in der Lage sein, auf verschiedene Art und Weise an Lewis-Säuren zu koordinieren. Aus der Literatur sind bisher zwei 2:1 und zwei 1:1-Addukte bekannt, bei denen das S_3N_2O jeweils über den Sauerstoff koordiniert [32].

2. c. 5-Oxo-1,3λ^4,2,4-dithiadiazol

Analog zur Darstellung von S_3N_2O erhält man bei der Umsetzung von $(S_2N_2Sn(CH_3)_2)_2$ mit COF_2 das S_2N_2CO [35].



+ 2 COF_2 ⟶ 2



4

+ 2$(CH_3)_2$ SnF_2

Wie aus der Röntgenstrukturanalyse hervorgeht [36], enthält auch das Keton eine dem SO_2 isoelektronische Gruppe(N(1)-S(2)-N(2)). In den in der Literatur beschriebenen Lewis-Säure-Addukten koordiniert das S_2N_2CO ebenfalls über Sauerstoff, analog dem S_3N_2O [36,38,70].

2. d. 1.1-Dioxo-1λ^6,3λ^4,5,7λ^4,2,4,6,8-tetrathiatetrazol

Bei der Reaktion zwischen N-Sulfinylfluorsulfonylamid und Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid entsteht in bisher ungeklärter Reaktion unter anderem $S_4N_4O_2$ [70,71].

$FSO_2NSO + R_3SiNSNSiR_3 \longrightarrow S_4N_4O_2 + S_5N_5^+S_3N_3O_4^-$ + etc. 5

R=Methyl

In wesentlich besseren Ausbeuten (90%) erhält man es bei der Umsetzung von Trithiadiazyldichlorid mit Sulfamid [31,73].

$$2\ S_3N_2Cl_2 + SO_2(NH_2)_2 \longrightarrow S_4N_4O_2 + S_4N_3Cl + \text{etc.} \qquad 5a$$

Abbildung 3 zeigt die Struktur des $S_4N_4O_2$ [72,74]. In dieser Verbindung liegen unterschiedliche S-N-Abstände vor (162,164 bzw. 153,156 pm).

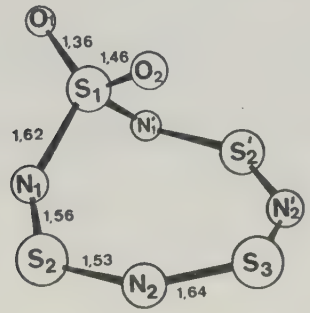


Abb. 3: Struktur des $S_4N_4O_2$

Das $S_4N_4O_2$ ist aus zwei N=S=N-Gruppen (N(1)-S(2)-N(2)) aufgebaut, die über eine SO_2-Gruppe und ein S-Atom miteinander verknüpft sind.

3. Phosphane

Alkyl- und in geringerem Umfang Arylphosphane sind außergewöhnlich oxidationsempfindliche Verbindungen.

Diphosphan [75] und Tetramethyldiphosphan reagieren bereits mit Spuren von Sauerstoff unter Verbrennung, weshalb die Darstellung der Oxide bisher nicht gelang.
Das erstmals von C. Dörken [77] erwähnte und von W. Kuchen und H. Buchwald [78] aus Diphenylchlorphosphan und Diphenylphosphan synthetisierte Tetraphenyldiphospan [79-80]

$$(C_6H_5)_2PCl + (C_6H_5)_2PH \longrightarrow (C_6H_5)_4P_2 + HCl \qquad 6$$

zersetzt sich ebenfalls an der Luft, läßt sich jedoch unter schonenden Bedingungen oxidieren.
Beim Einleiten von trockener Luft in eine Lösung von Tetraphenyldiphosphan in Benzol entsteht unter Erwärmen Tetraphenyldiphosphandioxid [78].

$$(C_6H_5)_4P_2 + O_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2P(O)\text{-}P(O)(C_6H_5)_2 \qquad 7$$

Im Gegensatz dazu zeichnen sich die Tris(dialkoxyphosphoryl)phosphane (Abb. 4) durch hohe Stabilität aus [81].

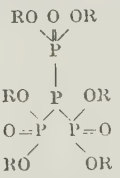


Abb. 4: Tris(dialkoxyphosphoryl)phosphan

Sie können mehrere Wochen ohne Zersetzung an der Luft aufbewahrt werden. Der Ethylester reagiert mit Schwefel auch nach längerem Kochen in Benzol nicht. In neutralem wäßrigen Medium oder in Ameisensäure ist er über Tage hinweg stabil. Man erhält ihn durch Umsetzen von Trichlorphosphan mit Phosphorigsäurediethylester mit Pyridin im Molverhältnis 1:2:2 in Methylenchlorid [81].

$$PCl_3 + 3\ HP(O)(OEt)_2 + 3\ NC_5H_5 \longrightarrow P[P(O)(OEt)_2]_3 + 3\ (HNC_5H_5)Cl \qquad 8$$

Et=Ethyl

C. Umsetzungen von Schwefel, acyclischen und cyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen mit Lewis-Säuren

C. 1. Umsetzungen des Cyclooktaschwefels

Die Modifikationen des kristallinen Schwefels sind gut untersucht. Sechs- bis sechsundzwanziggliedrige Ringe sind bekannt [82]. Trotz beträchtlichen Interesses an der Synthese und Reaktivität von Übergangsmetallkomplexen mit S_x^{2-} Liganden (x = 1-5), insbesondere in Bezug auf biologische Prozesse [83-85], war nichts über

die Fähigkeit neutraler Ringe bekannt, Komplexe zu bilden.

Durch direkte Umsetzung von Cyclooktaschwefel mit Silberhexafluoroarsenat(V) in flüssigem Schwefeldioxid gelang die Darstellung des Silber-bis(cyclooktaschwefel)hexafluoroarsenats(V) [86].

$$2\ S_8 + AgAsF_6 \longrightarrow Ag(S_8)_2AsF_6 \quad (9)$$

S. N. Nabi gelang die Synthese des $S_4N_4H_4$-Komplexes mit $AgClO_4$ [114]. Der Ligand ist über Schwefel an das Metallion gebunden. Ein analoges Ergebnis war bei der Umsetzung von Cyclooktaschwefel mit Silberperchlorat zu erwarten.

$$2\ S_8 + AgClO_4 \not\longrightarrow Ag(S_8)_2ClO_4 \quad (10)$$

Die Umsetzung verlief jedoch nicht wie erwartet, es konnten nur die Edukte isoliert werden. Auch die Umsetzung von Cyclooktaschwefel mit Silbertetrafluoroborat(III) brachte nicht das gewünschte Ergebnis.

$$2\ S_8 + AgBF_4 \not\longrightarrow Ag(S_8)_2BF_4 \quad (11)$$

1. a. Infrarot- und Ramanspektren

Für die IR-Aufnahmen standen sowohl ein Perkin Elmer 735 B Infrarot Spektrometer für die abgebildeten Übersichts-

spektren, als auch ein Perkin Elmer Spektrograph 180 für das ferne Infrarot zur Verfügung. Flüssigkeiten wurden als kapillarer Film zwischen Natriumchlorid- oder Kaliumbromidplatten vermessen, Feststoffe als Nujolverreibung. Die Ramanmessungen wurden mit einem Argon-Laser an einem Spex Spektrometer Modell 1403 durchgeführt. Die angegebenen Intensitäten bedeuten: ss: sehr schwach; s: schwach; m: mittel; st: stark; sst: sehr stark.

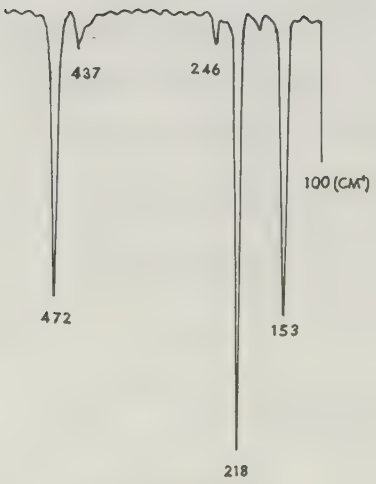
Charakteristisch für Silberhexafluoroarsenat(V) sind die beiden AsF_6^--Schwingungsbanden bei 695 cm^{-1} (sst) und 400 cm^{-1} (sst). In Verbindung $\underline{\underline{6}}$ beobachtet man eine Aufspaltung der AsF_6^--Valenzschwingung bei 712 (st) 696 (sst) und 676 (sst) cm^{-1}. Dies kann auf S-F-Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Aus dem Ramanspektrum geht hervor, daß es sich bei Verbindung $\underline{\underline{6}}$ nicht um ein Gemisch aus Verbindung $\underline{\underline{1}}$ und S_8 handelt. Tabelle 2 bringt eine Gegenüberstellung der Ramanspektren von $\underline{\underline{1}}$, S_8 und $\underline{\underline{6}}$.

Tab. 2 : Raman-Schwingungen von $\underline{\underline{1}}$, S_8 und $\underline{\underline{6}}$ (cm^{-1})

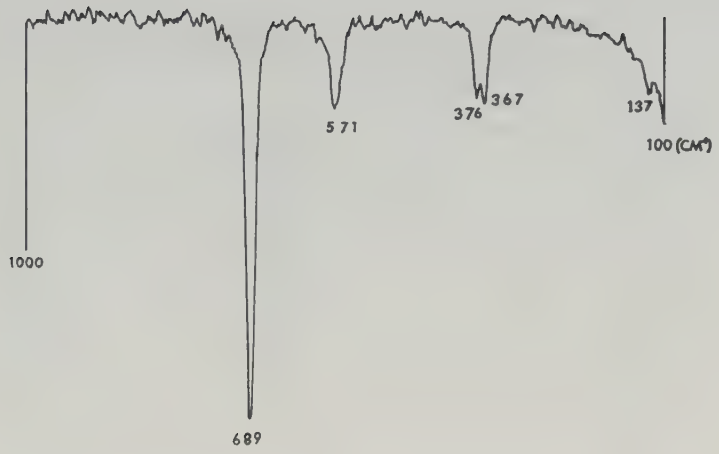
$AgAsF_6$	S_8	$Ag(S_8)_2AsF_6$	
137 s	153 st	155 sst	SSS
	186 ss	162 st	
	218 sst	223 sst	

367	s				
376	s				
		437	ss	437	ss
		472	st	465	st
				470	m
571	s				
689	sst			675	ss

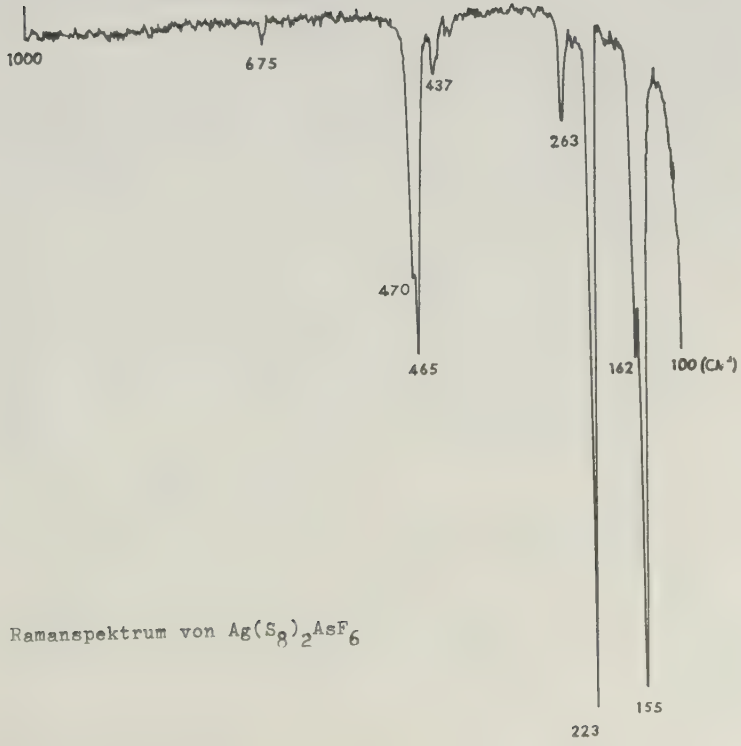
ν SS



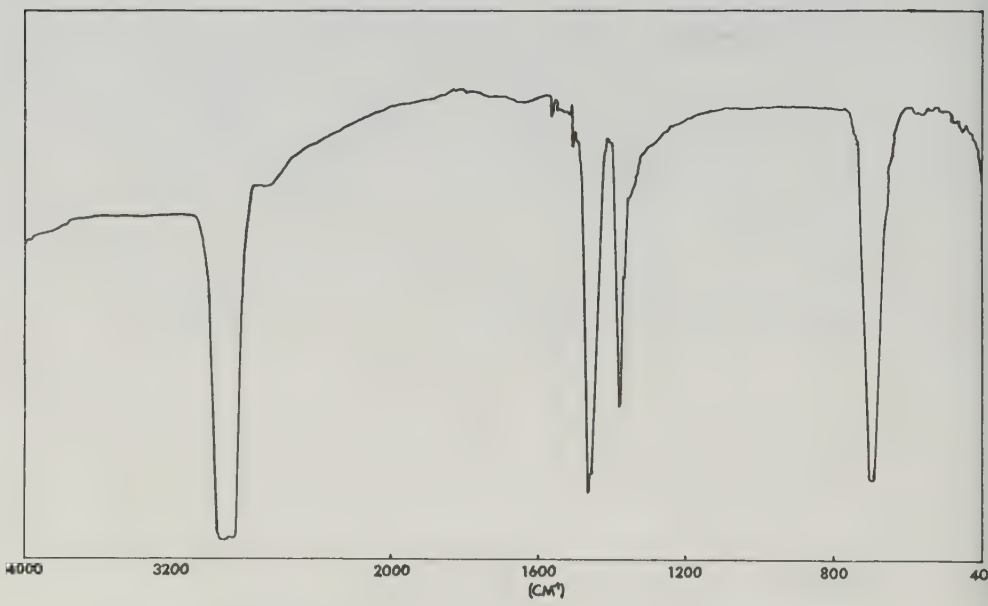
Ramanspektrum von S_8



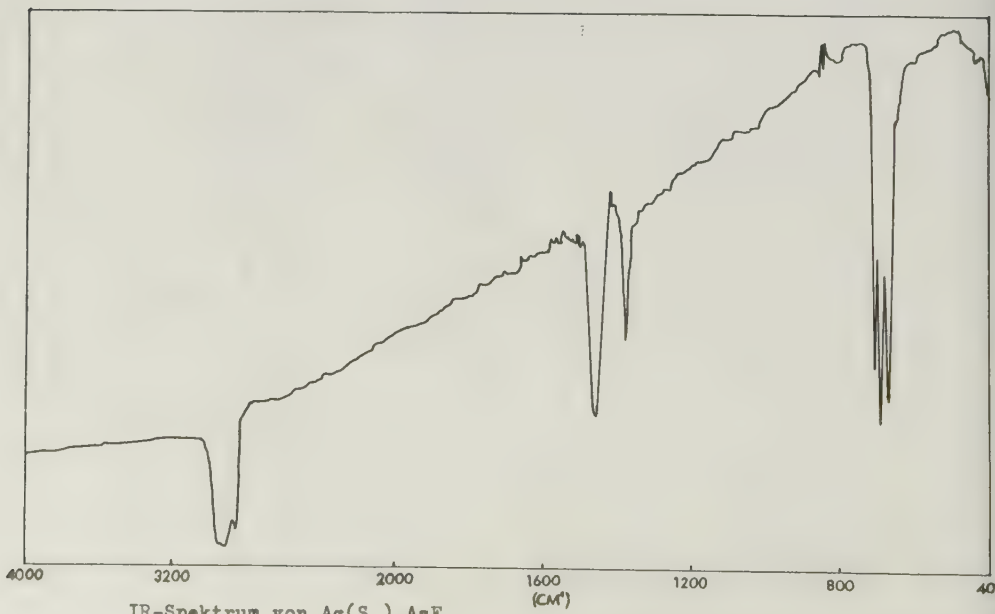
Ramanspektrum von $AgAsF_6$



Ramanspektrum von $Ag(S_8)_2AsF_6$



IR-Spektrum von $AgAsF_6$



IR-Spektrum von $Ag(S_8)_2AsF_6$

1. b. Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 6 [86]

$Ag(S_8)AsF_6$ kristallisiert in der Raumgruppe C2/c mit den Zellkonstanten a = 1760,6(4), b = 786,6(2), c = 1547,6(3) pm, β = 102,58(2)°, V = 2,092 nm^3, Z = 4. 3235 Reflexe wurden auf einem STOE-SIEMENS-Vierkreisdiffraktometer mit $Mo_{K\alpha}$ - Strahlung bis zu einem Wert von $2\theta_{max}$ = 50° gemessen. Lorentzkorrektur, Polarisations- und Absorptions-Korrektur wurden angewendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und unter Verwendung von 1653 unabhängigen Reflexen mit $F > 4\sigma(F)$ bis zu einem R-Wert von 0,038 (R_w=0,040) verfeinert.

Die Silber- und Arsenatome sitzen abwechselnd auf Gitterplätzen mit der Symmetrie 2 und 1. Das Silberatom ist locker (Ag-S Bindungslänge = 274,4(1) und 280,2(2) pm) und unsymmetrisch an zwei S_8-Ringe 1,3-koordiniert, die miteinander eine zweizählige Achse haben. Es gibt keine weiteren Silber-Schwefel-Abstände, die kürzer als 340 pm sind. Obwohl das Silberatom eine ziemlich hohe thermische Bewegung parallel zu den Hauptebenen der Liganden hat (U_{33} = 1500 pm^2), zeigen die Ringe normale U-Werte (ca. 500 pm^2 für alle U_{ii}). Einige Schwefel-Fluor-Abstände von 305-330 pm lassen eine schwache, stabilisierende Wechselwirkung vermuten.

Die S_8-Liganden behalten ihre normale Kronenform mit S-S-Abständen von 204,0(2) - 206,4(2) pm, mit S-S-S Winkel von 104,4 - 109,2(2)° und mit Torsionswinkeln von

(alternierend ±) 93,0 - 104,1(2)° bei. Diese Aufweitung der Bindungs- und Torsionswinkel ist der Hauptunterschied zwischen den S_8-Liganden und S_8 in elementarem Schwefel (Bindungswinkel von 106,8(4) - 108,5(3)°, Torsionswinkel von 97,9 - 100,1°) [87,88]. Der kleinste Bindungswinkel ist S(1)-S(2)-S(3); die Unregelmäßigkeiten der Torsionswinkel stehen nicht in direktem Zusammenhang mit den an das Silberatom gebundenen Schwefelatomen.

Tabelle 3: Bindungslängen von Verbindung 6 (pm)

Ag-S(1)	280,2(2)	Ag-S(3)	274,4(1)
S(1)-S(2)	205,6(2)	S(1)-S(8)	205,0(2)
S(2)-S(3)	204,6(2)	S(3)-S(4)	206,4(2)
S(4)-S(5)	204,0(2)	S(5)-S(6)	205,7(2)
S(6)-S(7)	205,0(2)	S(7)-S(8)	204,5(2)
F(1)-As	171,2(3)	F(2)-As	172,0(3)
F(3)-As	172,5(3)		

Tabelle 4: Bindungswinkel von Verbindung 6 und Torsionswinkel des S_8-Liganden (°)

S(1)-Ag-S(3)	71,5(1)	S(1)-Ag-S(1a)	114,1(1)
S(3)-Ag-S(1a)	142,2(1)	S(3)-Ag-S(3a)	128,4(1)
Ag-S(1)-S(2)	91,1(1)	Ag-S(1)-S(8)	104,0(1)
S(2)-S(1)-S(8)	109,0(1)	S(1)-S(2)-S(3)	104,4(1)
Ag-S(3)-S(2)	93,0(1)	Ag-S(3)-S(4)	104,2(1)
S(2)-S(3)-S(4)	108,4(1)	S(3)-S(4)-S(5)	108,7(1)
S(4)-S(5)-S(6)	109,2(1)	S(5)-S(6)-S(7)	105,8(1)
S(6)-S(7)-S(8)	107,9(1)	S(1)-S(8)-S(7)	107,3(1)
F(1)-As-F(2)	90,0(1)	F(1)-As-F(3)	89,9(1)
F(2)-As-F(3)	90,5(1)	F(1)-As-F(2b)	90,0(1)
F(1)-As-F(3b)	90,1(1)	F(2)-As-F(3b)	89,5(1)

1-2-3-4	103,5	2-3-4-5	-96,1	3-4-5-6	93,0
4-5-6-7	-100,9	5-6-7-8	104,1	6-7-8-1	-96,7
7-8-1-2	95,5	8-1-2-3	102,6	(0,2 für alle Werte)	

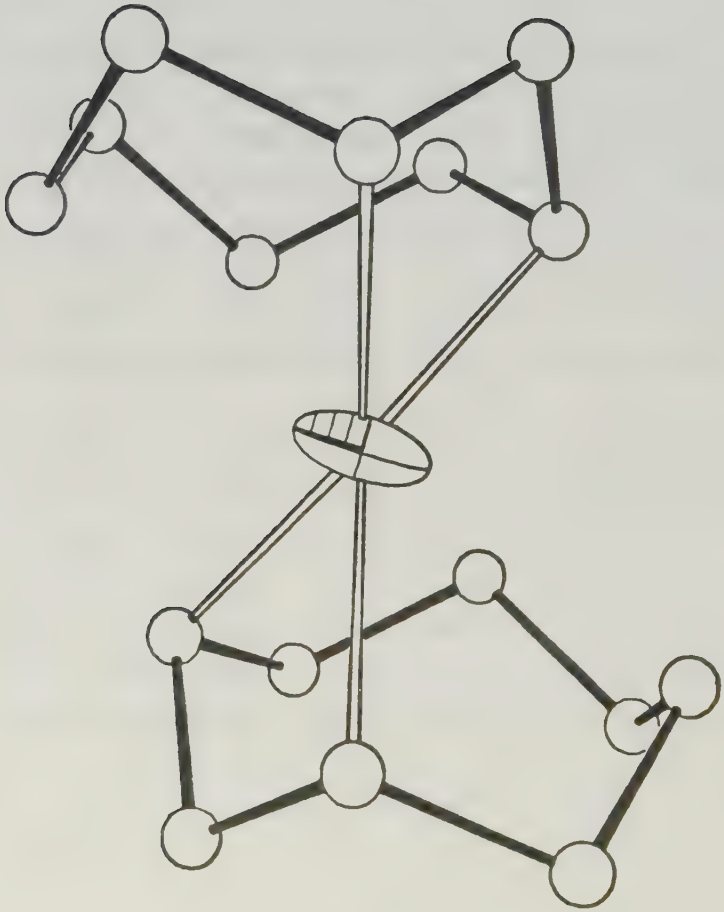


Abb. 5: $Ag(S_8)_2^+$, mit der thermischen Bewegung des Silbers parallel zu den S_8-Ringen

C. 2. Umsetzungen des Bis(sulfinylamino)sulfids

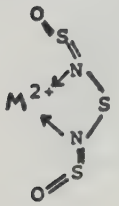
Bisher waren nur Reaktionen des $S_3N_2O_2$ mit Nichtmetallen und Nichtmetallverbindungen bekannt. So konnte zum Beispiel gezeigt werden, daß $S_3N_2O_2$ mit Silylaminen unter Spaltung der Si-N Bindung und Bildung von substituierten Sulfoximiden reagiert [89]. Die Reaktion von Zink- bis(schwefeldioxid)-bis(hexafluoroarsenat(V) [49] mit Bis(sulfinylamino)sulfid [34] im Molverhältnis 1:2 in flüssigem SO_2 führte zur Bildung des ersten Metallkomplexes, dem Zink-bis(sulfinylamino)sulfid)-bis(schwefeldioxid)-bis(hexafluoroarsenat(V) [90].

$$2\ S_3N_2O_2 + Zn(SO_2)_2(AsF_6)_2 \longrightarrow Zn(S_3N_2O_2)_2(SO_2)_2(AsF_6)_2 \qquad 11$$

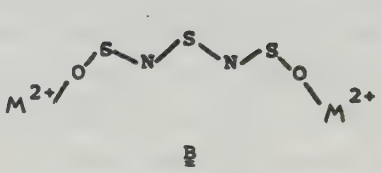
7

Verbindung 7 fällt in Form gelber Kristalle an. Unter SO_2-Atmosphäre kann man sie beliebig lange unzersetzt aufbewahren, während sie an der Luft sofort hydrolysiert. Bei Raumtemperatur entweicht aus der Kristalloberfläche langsam Schwefeldioxid. Der Kristall selbst zersetzt sich erst bei 170° C.
Aufgrund der Struktur [68,69] sollte S_3N_2O in der Lage sein, sowohl über Schwefel, Stickstoff als auch Sauerstoff an eine Lewis-Säure zu koordinieren.

Außerdem besteht die Möglichkeit, daß es als Chelat- oder Brückenligand fungiert.



A



B

Abb. 6: mögliche Koordinationen des $S_3N_2O_2$ an Lewis-Säuren

Auf der Basis von Schwingungsspektren läßt sich keine Aussage über die Komplexierungszentren in 7 treffen, da die S=O-und S=N-Schwingungen in denselben IR-Bereich fallen.

Wie aus Verbindung 6 bekannt ist Schwefel in der Lage, an $AgAsF_6$ zu koordinieren. $S_3N_2O_2$ kann man als Thionyliminoderivat des Schwefel(II) betrachten, so daß sich die Zahl der theoretisch möglichen Koordinationen bei der Reaktion von $S_3N_2O_2$ mit $AgAsF_6$ noch erhöht. Zur Klärung der Frage, welche dieser Möglichkeiten bevorzugt ist, oder ob eventuell verschiedene Metall-Liganden-Wechselwirkungen auftreten wurde das $S_3N_2O_2$ mit $AgAsF_6$ im Molverhältnis 4:1 in flüssigem Schwefeldioxid umgesetzt [91].

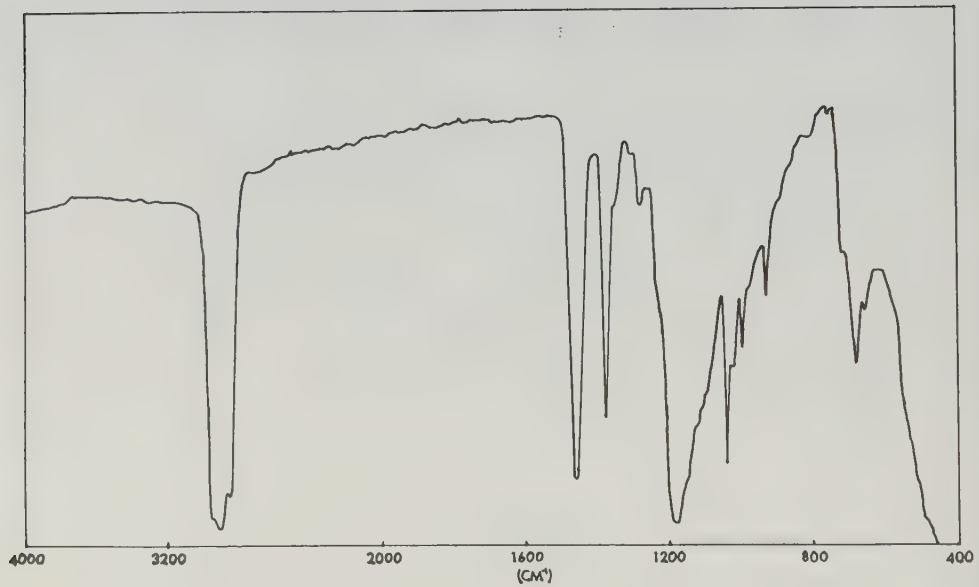
$$4\ S_3N_2O_2 + AgAsF_6 \xrightarrow{SO_2} Ag(S_3N_2O_2)_4(AsF_6) \qquad 12$$

Daß die Umsetzung nicht gemäß Gleichung 12 verlaufen war, ging bereits aus dem IR-Spektrum hervor. Die isolierte Verbindung enthielt SO_2. Eine Aussage über die Art der Koordination war nach dem IR-Spektrum nicht möglich. Wie aus der Röntgenstruktur zu entnehmen war, verlief die Reaktion entsprechend Gleichung 13. Während das $S_3N_2O_2$ in $\underline{\underline{7}}$ als Brückenligand B (Abb.6) fungiert, liegt es in $\underline{\underline{8}}$ sowohl als A als auch als B vor.

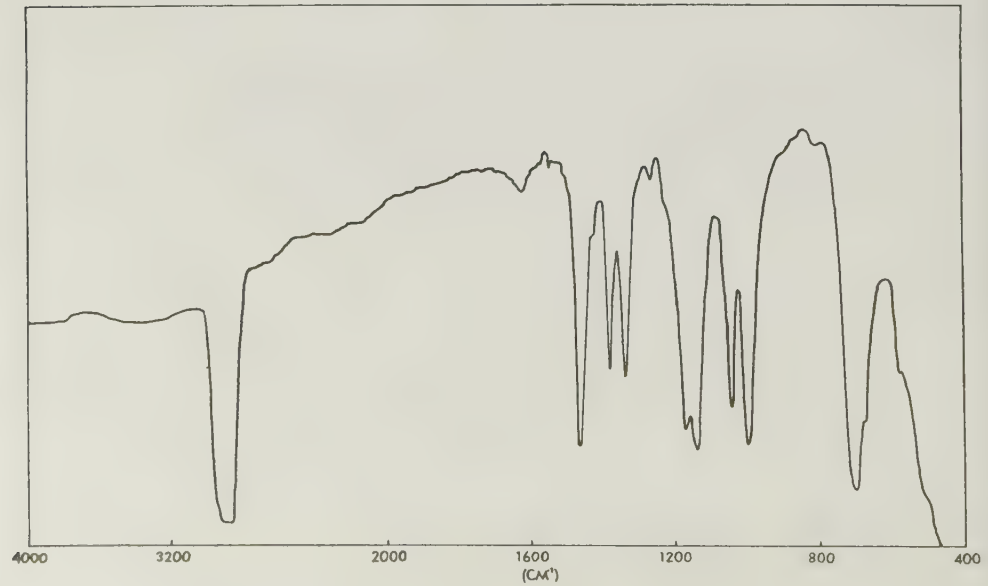
$$9\ S_3N_2O_2 + 4\ AgAsF_6 \xrightarrow{SO_2} \underset{\underline{\underline{8}}}{Ag_4(S_3N_2O_2)_9(SO_2)_3(AsF_6)_4} \qquad 13$$

Verbindung $\underline{\underline{8}}$ ist gut löslich in flüssigem SO_2. Sie bildet orange-farbene Kristalle. An der Luft hydrolysiert sie rasch und zersetzt sich unter Lichteinwirkung. $\underline{\underline{8}}$ schmilzt bei 82-84° C.

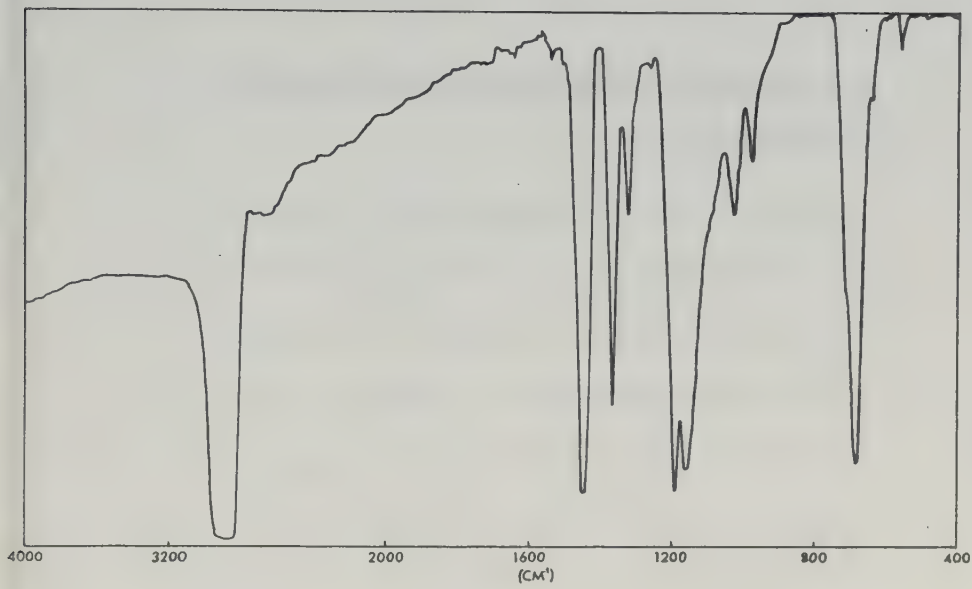
2. a. Infrarotspektren



IR-Spektrum von $S_3N_2O_2$



IR-Spektrum von $Zn(S_3N_2O_2)_2(SO_2)_2(AsF_6)_2$



IR-Spektrum von $Ag_4(S_3N_2O_2)_9(SO_2)_3(AsF_6)_4$

2. b. Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen 7 und 8

I. Verbindung 7

Die Zellkonstanten von 7 wurden auf einem ENRAF-NONIUS-DAD4-Diffraktometer mit 25 gut zentrierten Reflexen bestimmt. Sie sind: a = 844,2(1), b = 1310,6(2), c = 1099,7(1) pm, β = 101,47(1)°, V = 1,1923(5) nm^3. Die systematischen Auslöschungen stimmen mit der Raumgruppe $P2_1/n$ überein. Das Volumen der Einheitszelle entspricht zwei Formeleinheiten; die errechnete Dichte beträgt 2,461 g/cm^3.

Die Reflexe wurden mit einer Graphit-monochromatisierten $Mo_{K\alpha}$-Strahlung in zwei Quadranten mit reziproker Fläche bis zu einem Grenzwert von 2θ = 50 bzw. 55° gemessen. 5665 Reflexe, davon 2731 unabhängige, wurden erhalten. Die Standardreflexe zeigten einen Intensitätsverlust von 4% während der Messung. Die Daten wurden entsprechend korrigiert. Eine empirische Absorptionskorrektur, basierend auf vier Standardreflexen, wurde durchgeführt [92]. Die größten Transmissionsabweichungen waren 18%. Gleiche Reflexe wurden gemittelt (R(I) intern = 0,018). 2600 Reflexe mit $F > 0{,}3\sigma(F)$ wurden für die Analyse verwendet. Die Struktur wurde durch Patterson- und Fourier-Techniken bestimmt. Die AsF_6^-- und die SO_2-Gruppen sind ungeordnet. Für die AsF_6^--Gruppe konnten nur zwei Fluoratome gut lokalisiert werden (die axialen F(1) und F(2)), während

um die Achse F(1)-As-F(2) ein Ring von Elektronendichte zu beobachten ist, der durch Rotation der vier Fluoratome um diese Achse hervorgerufen wird. Dieses analytische Problem wurde gelöst, indem der Ring der Fluoratome durch eine große Anzahl teilweise besetzter Atompositionen beschrieben wurde (14 Fragmente). Die Atomfragmente wurden nicht verfeinert. Von der SO_2-Gruppe war nur das O(3) gut lokalisiert, während für S(4) und O(4) je zwei Positionen gefunden wurden. Diese Atome wurden in einem Teilatommodell beschrieben. Atomstreufaktoren und anomale Streufaktoren wurden internationalen Tabellen entnommen [93]. Die endgültige Verfeinerung, einschließlich isotopischer Auslöschung, resultierte in R(F) = 0,051 und $R_w(F)$ = 0,059.

Bindungslängen und -winkel sind in Tabellen 5 und 6 wiedergegeben. Eine Abbildung der Struktur zeigt Abb. 7.
Das Zinkatom, welches auf dem Inversionszentrum sitzt, hat oktaedrische Koordination. Es ist umgeben von vier Sauerstoffatomen von verschiedenen, aber kristallographisch äquivalenten, $S_3N_2O_2$-Gruppen und von zwei Fluoratomen der AsF_6^--Gruppen. Die Zn-O-Abstände von 203,0(2) und 207,0(2) pm stimmen gut überein mit den entsprechenden Werten des $Zn(S_3N_2O)_6(AsF_6)_2$ [49] (203,6 (8) bis 209,3(8) pm). Die Zn-F-Bindung ist 208,2(2) pm lang. Sie ist vergleichbar mit den Werten von 197 pm des $ZnPtF_6$ [94], 210 pm im $ZnSnF_6$ [95], 207 pm im

$ZnPdF_6$ [96] und 203 pm im $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ [97].

Die $S_3N_2O_2$-Gruppen bilden Ketten zwischen den Zinkatomen, was zu einem zweidimensionalen Netzwerk führt. Die S(1)-N(1)- und S(3)-N(2)-Bindungen von 151,4(3) und 151,3(3) pm entsprechen Doppelbindungen. Die beiden S-N-Bindungen des S(2) sind etwas kürzer als Einfachbindungen.

Die S-O-Bindungen von 146,8(2) und 145,5(2) pm Länge sind vergleichbar mit den Doppelbindungslängen in Sulfaten. Die O=S=N-S-Gruppen besitzen cis-Konfiguration. Das $S_3N_2O_2$ ist annähernd planar mit der größten Abweichung am S(2). Beim Vergleich der gefundenen Daten mit denen des freien Liganden [69] fällt auf, daß in 7 die Bindungsabstände nur unwesentlich verändert sind (siehe dazu Tabelle 5).

Für den Winkel O(1)-S(1)-N(1) werden übereinstimmende Werte gefunden, während die S(1)-N(1)-S(2)-und N(1)-S(2)-N(2)-Winkel leicht aufgeweitet sind.

Die Kristallpackung zeigt einige intermolekulare S..O- und S..F- Wechselwirkungen (Tab. 7), die nur wenig kürzer sind (bis zu 15 pm) als die Summe der van der Waals Radien der entsprechenden Atome.

Tab. 5: Bindungslängen von ? und $S_3N_2O_2$ (pm)

Bindung	?	$S_3N_2O_2$
2x Zn-O(1)	207,0(2)	
2x Zn-O(2)	203,0(2)	
2x Zn-F(1)	208,2(2)	
S(1)-O(1)	147,5(2)	146,5(2)
S(1)-N(1)	151,4(3)	153,4(2)
S(2)-N(1)	164,1(3)	165,7(2)
S(2)-N(2)	164,7(3)	165,7(2)
S(3)-N(2)	151,3(3)	153,4(2)
S(3)-O(2)	146,8(2)	146,5(2)
As-F(1)	175,6(2)	
As-F(2)	168,7(2)	
S(4)-O(3)	134,1(6)	
S(4)-O(4)	139 (1)	
S(4')-O(3)	131,0(7)	
S(4')-O(4')	132 (1)	

Tab. 6: Bindungswinkel von 7 (°)

	O(1)-Zn-O(1)	180,0
2x	O(1)-Zn-O(2)	90,8(1)
2x	O(1)-Zn-O(2)	89,2(1)
2x	O(1)-Zn-F(1)	91,6(1)
2x	O(1)-Zn-F(1)	88,4(1)
	O(2)-Zn-O(2)	180,0
2x	O(2)-Zn-F(1)	91,4(1)
2x	O(2)-Zn-F(1)	88,6(1)
	F(1)-Zn-F(1)	180,0
	O(3)-S(4)-O(4)	116 (1)
	Zn-O(1)-S(1)	129,1(1)
	Zn-O(2)-S(3)	145,6(2)
	O(1)-S(1)-N(1)	115,5(1)
	N(1)-S(2)-N(2)	97,0(1)
	N(2)-S(3)-O(2)	112,7(2)
	S(1)-N(1)-S(2)	125,9(2)
	S(2)-N(2)-S(3)	123,3(2)
	Zn-F(1)-As	150,0(2)
	F(1)-As-F(2)	179,2(1)
	O(3)-S(4')-O(4')	135 (1)

Tab. 7: inter- und intramolekulare Wechselwirkungen (pm)

intermolekular	
S(1) ... O(2)	310,9(2)
S(1) ... O(3)	316,7(3)
S(3) ... F(2)	306,5(2)
S(3) ... O(3)	318,8(3)
S(3) ... O(4')	321.(1)
intramolekular	
S(2) ... O(2)	298,5(2)
S(2) ... O(1)	311,0(2)

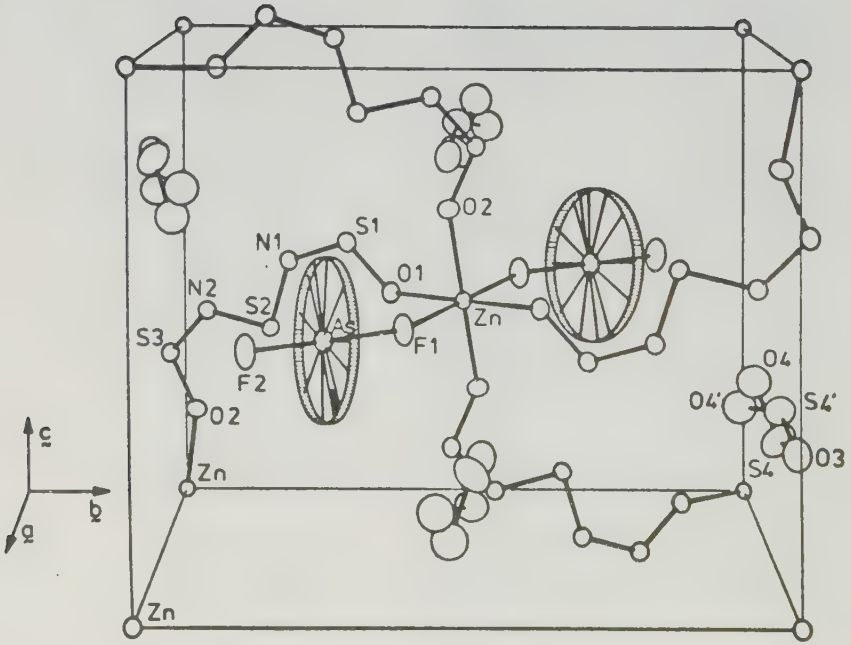


Abb. 7: $Zn(S_3N_2O_2)_2(SO_2)_2(AsF_6)_2$

II. Verbindung 8

Die Datensammlung auf einem STOE-SIEMENS-Vierkreis-diffraktometer nach der Profile-fitting-Methode [110] im Bereich $7^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$ ergab 2214 Reflexe. Die nach Lorentzkorrektur, Polarisations- und semiempirischer Absorptionskorrektur (symmetrieäquivalente Reflexe wurden gemittelt) verbleibenden 1653 Reflexe mit $\underline{F} > 4\sigma(\underline{F})$ wurden für alle Rechnungen mit dem SHELXTL-Programm (von G.M. Sheldrick) verwendet. Verbindung 8 kristallisiert in der rhomboedrischen Raumgruppe $\underline{R3c}$, und hat folgende Kristalldaten:

$Ag_4As_4F_{24}N_{28}O_{24}S_{30}$, M= 2557,4

a = b = 1824,9(5) pm, c = 3594,8(20) pm, $\underline{V}$ = 1,0368 nm^3

Z = 6, D_{ber} = 2,46 g cm^{-3}, $\underline{F}(000)$ = 8004, λ ($Mo_{K\alpha}$) = = 71,069 pm, $\mu(Mo_{K\alpha})$ = 40,1 cm^{-1}.

Die Struktur wurde durch eine Kombination von Fourier- und Patterson-Methoden gelöst und mit anisotropem Ag, As und S und isotropem N, O und F bis zu R = 0,070 verfeinert. Die AsF_6^--Gruppe zeigte beträchtliche thermische Bewegung. Alle As-F-Abstände wurden als annähernd gleich angenommen und geringfügig verfeinert zu 166,9(11) pm. Das SO_2-Molekül liegt mit seinem S-Atom auf einer kristallographisch dreizähligen Achse und ist deshalb dreifach ungeordnet. Die polare Achsenrichtung wurde in einer separaten Verfeinerung, in welcher mittels eines Multiplikators alle $\Delta f''$-Werte zu 1,4(2) [113] optimiert wurden, festgelegt. In einer

abschließenden Differenzanalyse waren die stärksten Abweichungen 1eÅ $^{-3}$, sie lagen alle in der Umgebung der AsF_6^--Gruppen.

Eines der beiden kristallographisch unabhängigen Ag-Atome (Ag(2), Abb. 19) liegt auf einer dreizähligen Achse und ist oktaedrisch koordiniert durch die endständigen Sauerstoffatome von sechs Liganden, mit Ag-O 250,4(20) und 253,0(15).pm. Im Gegensatz dazu ist das Ag(1) (Abb.18) unsymetrisch an sechs N-Atome dreier $S_3N_2O_2$-Gruppen gebunden, mit einem weiteren einzelnen Sauerstoff (O (12)) in 290,3 pm Entfernung. Es gibt außerdem drei relativ kurze Ag(1)....S-Wechselwirkungen (siehe Tab.19). Da zwei von den sechs Stickstoffen (N(11) undN(21)) wesentlich kürzer als die restlichen Atome an das Ag(1) gebunden sind, kann die Konformation am Ag(1) auch als linear verzerrt zweizählig beschrieben werden. Die $S(NSO)_2$-Einheiten sind alle planar (Abweichung 12 pm). Wenn die schwache O(12)...Ag(1) Wechselwirkung mit berücksichtigt wird, dann koordiniert jeder Ligand mit zwei N-Atomen und einem seiner beiden O-Atome an Silber, obwohl die Ag-$S_3N_2O_2$-Abstände kein regelmäßiges Muster ergeben. Die S(IV)-N-Bindungen (durchschnittlich 153,0(23) pm) sind merklich kürzer als die S(II)-N-Abstände (durchschnittlich 164,9(21) pm), was auf deutlich lokalisierte Doppel- und Einfachbindungen hinweist. Zwei der drei an Ag(1) gebundenen $S(NSO)_2$-Liganden sind außerdem über Sauerstoff an Ag(2) gebunden, was ein polymeres Netz ergibt. Die

AsF_6^--Ionen und das SO_2 besetzen Lücken in diesem Gitter, ohne selbst als Liganden zu wirken.

Tabelle 19: Bindungslängen von $Ag_4\left[S(NSO)_2\right]_9(SO_2)_3(AsF_6)_4$ (pm)

Ag(1)-S(11)	338,2(8)	Ag(1)-S(12)	336,3(7)
Ag(1)-N(11)	232,1(21)	Ag(1)-N(12)	294,8(18)
Ag(1)-S(21)	331,0(6)	Ag(1)-N(21)	244,1(19)
Ag(1)-N(22)	262,6(13)	Ag(1)-N(31)	261,6(20)
Ag(1)-N(32)	276,0(19)	Ag(1)-O(12a)	290,3(18)
Ag(2)-O(22)	253,0(15)	Ag(2)-O(31b)	250,4(20)
N(11)-S(11)	162,9(20)	N(11)-S(12)	156,2(15)
N(12)-S(11)	164,7(17)	N(12)-S(13)	151,0(16)
O(11)-S(12)	142,8(19)	O(12)-S(13)	147,4(22)
N(21)-S(21)	166,3(15)	N(21)-S(22)	152,3(20)
N(22)-S(21)	167,4(19)	N(22)-S(23)	150,8(18)
O(21)-S(22)	148,5(18)	O(22)-S(23)	142,3(15)
N(31)-S(31)	165,6(19)	N(31)-S(32)	152,2(15)
N(32)-S(31)	162,1(19)	N(32)-S(33)	155,4(16)
O(31)-S(32)	143,5(23)	O(32)-S(33)	143,7(28)

Tabelle 20: Bindungswinkel von $Ag_4\left[S(NSO)_2\right]_9(SO_2)_3(AsF_6)_4$ (°)

N(11)-Ag(1)-N(21)	154,4(7)	N(11)-Ag(1)-N(22)	120,4(7)
N(21)-Ag(1)-N(22)	58,7(6)	N(11)-Ag(1)-N(31)	109,7(7)
N(21)-Ag(1)-N(31)	84,4(7)	N(22)-Ag(1)-N(31)	125,9(7)
O(22)-Ag(2)-O(31b)	94,4(7)	O(22c)-Ag(2)-O31b)	107,3(7)
O(22d)-Ag(2)-O(31b)	168,6(6)	O(22)-Ag(2)-O(22c)	75,4(5)
O(31b)-Ag(2)-O(1e)	83,7(6)		
N(11)-S(11)-N(12)	97,7(10)	N(11)-S(12)-O(11)	111,8(11)
N(12)-S(13)-O(12)	118,2(10)	Ag(1)-N(11)-S(11)	116,7(9)
Ag(1)-N(11)-S(12)	118,7(12)	S(11)-N(11)-S(12)	122,4(13)
S(11)-N(12)-S(13)	122,8(14)	N(21)-S(21)-N(22)	96,5(9)
N(21)-S(22)-O(21)	116,1(9)	N(22)-S(23)-O(22)	116,9(11)
Ag(1)-N(21)-S(21)	106,0(10)	Ag(1)-N(21)-S(22)	133,0(8)
S(21)-N(21)-S(22)	121,0(11)	Ag(1)-N(22)-S(21)	98,2(7)
Ag(1)-N(22)-S(23)	135,1(11)	S(21)-N(22)-S(23)	123,9(10)
Ag(2)-O(22)-S(23)	148,1(12)	N(31)-S(31)-N(32)	96,3(10)
N(32)-S(33)-O(32)	117,7(12)	Ag(1)-N(31)-S(31)	107,3(8)
Ag(1)-N(31)-S(32)	128,3(11)	S(31)-N(31)-S(32)	124,1(14)
S(31)-N(32)-S(33)	121,4(14)	N(31)-S(32)-O(31)	116,2(11)

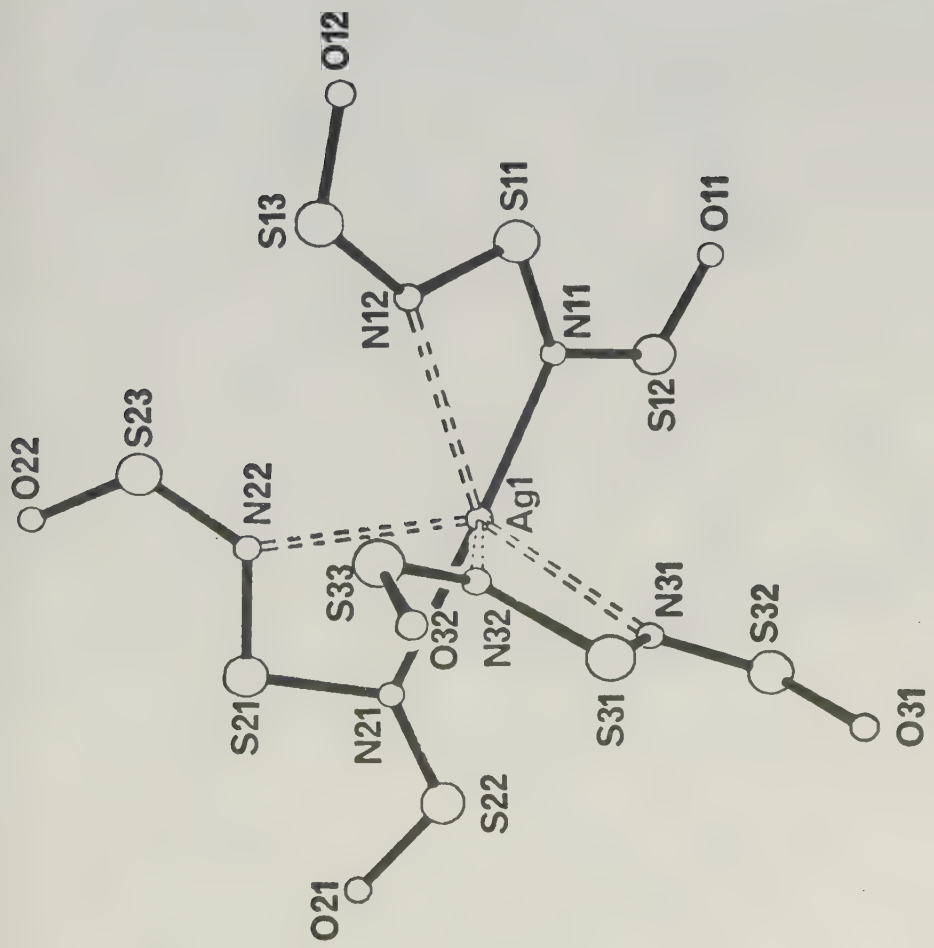


Abb. 18: Koordination am Ag(1)

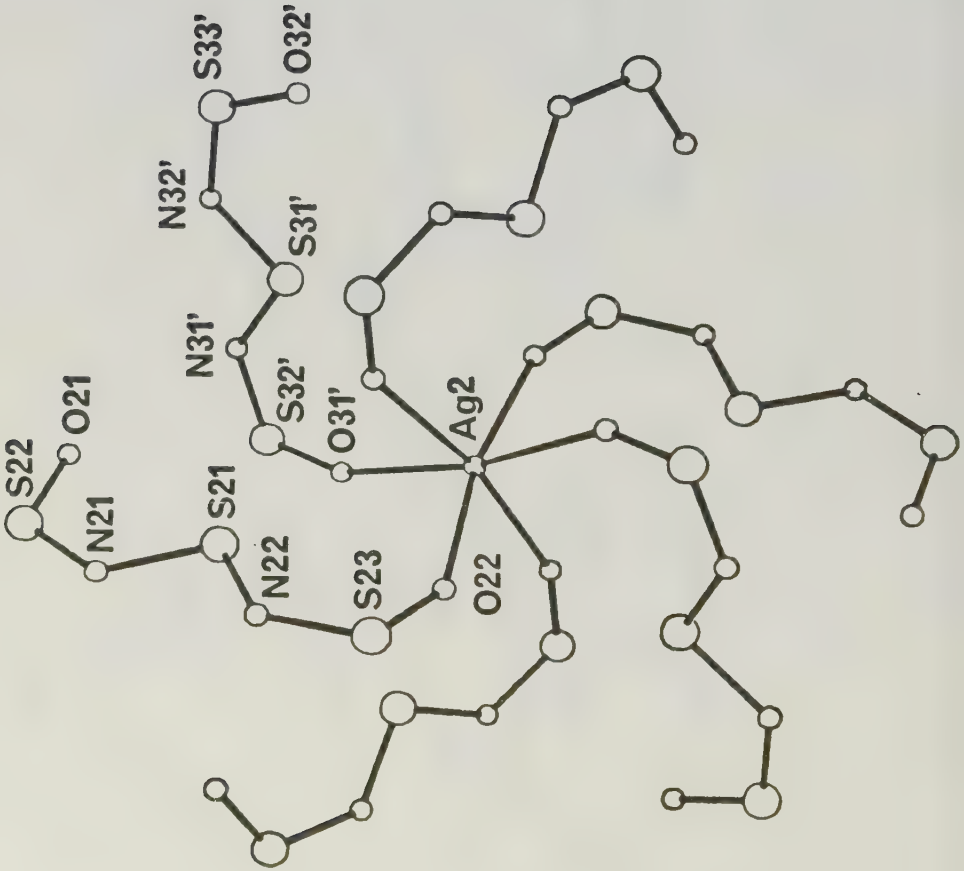


Abb. 19: Koordination am Ag(2)

C. 3. Umsetzungen des 1-Oxo-1 λ^4,2,4 λ^4,3,5-trithiadiazols

Wie sich durch Umsetzung von S_3N_2O mit $SnCl_4$, $TiCl_4$ AsF_5 und SbF_5 [32] gezeigt hat, koordiniert es über das Sauerstoffatom an die Metalle. Bei der Umsetzung von S_3N_2O mit $Zn(SO_2)_x(AsF_6)_2$ (x = 2-4) [49] im Molverhältnis 6:1 in flüssigem Schwefeldioxid erhielten wir ebenfalls eine Bindung über dieses Sauerstoffatom. Die S=O-Streckschwingung des S_3N_2O ist im Addukt um 75 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen verschoben (1125 cm^{-1} im freien Liganden). Außergewöhnlich an dem gebildeten Addukt ist die hohe Koordinationzahl am Zink, trotz des verhältnismäßig großen Liganden. Da im Zn^{2+} vollbesetzte d-Zustände vorliegen, können in dieser Bindung nur elektrostatische Kräfte und kovalente Bindungsanteile wirksam sein. Jede Art von Ligandenfeldstabilisierungsenergie ist mit großer Wahrscheinlichkeit auszuschließen.

$$6\ S_3N_2O + Zn(SO_2)_x(AsF_6)_2 \xrightarrow{SO_2} Zn(S_3N_2O)_6(AsF_6)_2 \qquad 13$$

$$\underline{9}$$

Verbindung 9 läßt sich aus SO_2 in Form oranger Kristalle gewinnen. Sie hydrolysiert sofort an der Luft und schmilzt bei 110-115° C.

Da Zink und Cadmium sich in ihren chemischen Eigenschaften ähnlich verhalten [75] erwarteten wir für die Umsetzung von S_3N_2O mit $Cd(SO_2)_x(AsF_6)_2$ [50] die zu 9 analoge Verbindung [49].

$$6\ S_3N_2O + Cd(SO_2)_x(AsF_6)_2 \xrightarrow{SO_2} Cd(S_3N_2O)_6(AsF_6)_2 \qquad 14$$

$$\underline{\underline{10}}$$

Die S=O-Streckschwingung in $\underline{\underline{10}}$ ist aufgespalten und um 65 bzw. 105 cm^{-1} nach tieferen Wellenzahlen verschoben (1125 cm^{-1} im freien Liganden). Verbindung $\underline{\underline{10}}$ fällt aus SO_2 in Form gelber Kristalle an. Sie hydrolysiert leicht an der Luft und zersetzt sich bei 55° C.
Wie wir an Verbindung 6 gesehen haben, reagiert Schwefel mit Silber, wobei Silber die Koordinationszahl 4 ausbildet. in Verbindung 8 liegen zwei verschiedene Silberatome mit jeweils sechs Ag-O-bzw. Ag-N-Bindungen vor. Aufgrund seines Aufbaus sollte S_3N_2O in der Lage sein, über Stickstoff, Sauerstoff und über Schwefel zu koordinieren.

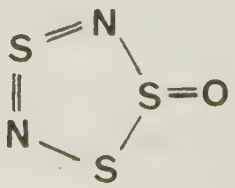


Abb. 8: S_3N_2O

Anhand des IR-Spektrums von Verbindung 11 ist zu erkennen, daß das S_3N_2O nicht analog zu 9 und 10 über Sauerstoff mit dem Metallion reagiert [98].

$$2\ S_3N_2O + AgAsF_6 \xrightarrow{SO_2} Ag(S_3N_2O)_2(AsF_6) \qquad 15$$

11

Die S=O-Streckschwingung ist in 11 gegenüber dem freien Liganden aufgespalten und leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben (1126 und 1144 cm^{-1} gegenüber 1125 cm^{-1}). Laut Röntgenstrukturanalyse erfolgt die Koordination sowohl über Sauerstoff als auch über den Stickstoff N(1). 11 ist gut löslich in flüssigem Schwefeldioxid. Es bildet gelbe Kristalle, die an der Luft leicht hydrolysieren und sich oberhalb 84° C zersetzen.

Aufgrund der bisherigen Resultate war zu erwarten, daß die weitere Untersuchung von S_3N_2O-Übergangsmetalladdukten zu Komplexen führen sollte, bei denen die Koordination über N(2) oder über S(2) und über S(3) erfolgt.

Als erstes setzten wir deshalb S_3N_2O mit $Ni(SO_2)_x(AsF_6)_2$ im Molverhältnis 4:1 um. Wie sich herausstellte, verläuft die Reaktion jedoch zum 6:1 Addukt, das wir bei der gezielten Umsetzung gemäß Gl. 16 ebenfalls erhielten.

$$6\ S_3N_2O + Ni(SO_2)_x(AsF_6)_2 \xrightarrow{SO_2} Ni(S_3N_2O)_6(AsF_6)_2 \qquad 16$$

12

Verbindung 12 ist gut löslich in SO_2. Sie hydrolisiert sofort an der Luft und schmilzt bei 140-143° C. Die Einkristalle pulverisieren innerhalb von Stunden.

Aus dem IR-Spektrum ist zu entnehmen, daß die Koordination wieder über den Sauerstoff erfolgt. Die S=O-Streckschwingung ist ähnlich aufgespalten wie in Verbindung 10. Sie liegt bei 1060 cm^{-1} und 1025 cm^{-1} gegenüber 1125 cm^{-1} im freien Liganden.
Ein analoges Ergebnis erhielten wir auch bei der Umsetzung von S_3N_2O mit dem erstmals von uns dargestellten $Ho(SO_2)_x(AsF_6)_3$ im Molverhältnis 8:1.

$$8\ S_3N_2O + Ho(SO_2)_x(AsF_6)_3 \xrightarrow{SO_2} Ho(S_3N_2O)_8(AsF_6)_3 \qquad 17$$

13

In seiner Löslichkeit und seiner Empfindlichkeit gegenüber Luft entspricht 13 den Verbindungen 9-12. Sie zersetzt sich oberhalb 74° C. Das IR-Spektrum ist analog denen von 10 und 12.
Umsetzungen mit weiteren Lewis-Säuren wie $AgClO_4$, $AgBF_4$, $Cu(SO_2)_x(AsF_6)_2$, (CO)AuCl, waren nicht erfolgreich. Entweder waren die Metallsalze nicht stabil genug, wie im Falle des (CO)AuCl, oder es erfolgte Zersetzung des S_3N_2O. So konnte bei der Umsetzung mit Kupfer(II)hexafluoroarsenat(V) eine grüne Verbindung isoliert werden, die im IR-Spektrum die

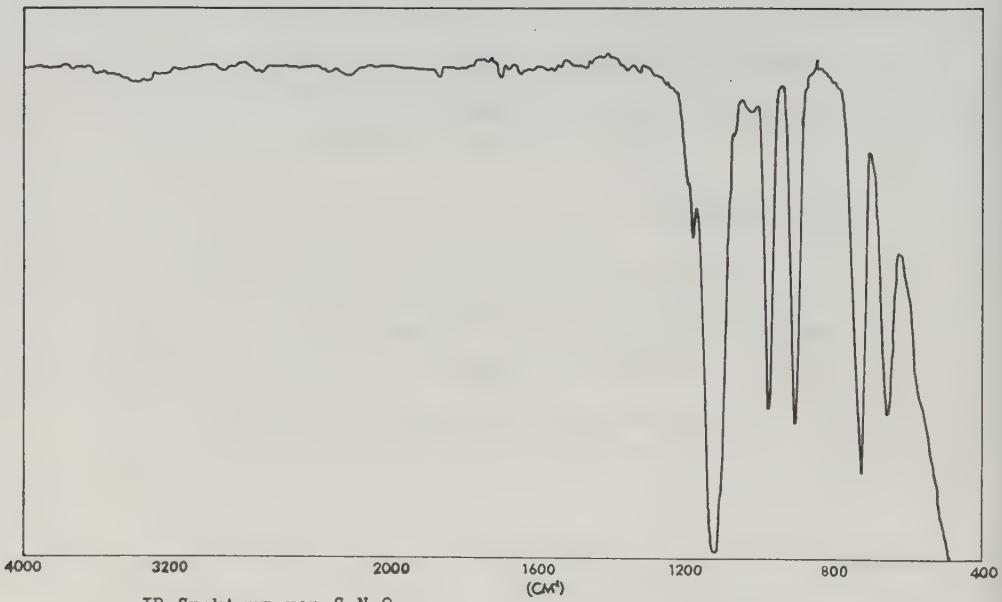
Banden des S_2N_2 enthielt. Leider war diese Verbindung in allen gängigen Lösungsmittel nicht löslich, so daß sie nicht weiter untersucht werden konnte.

3. a. Infrarotspektren

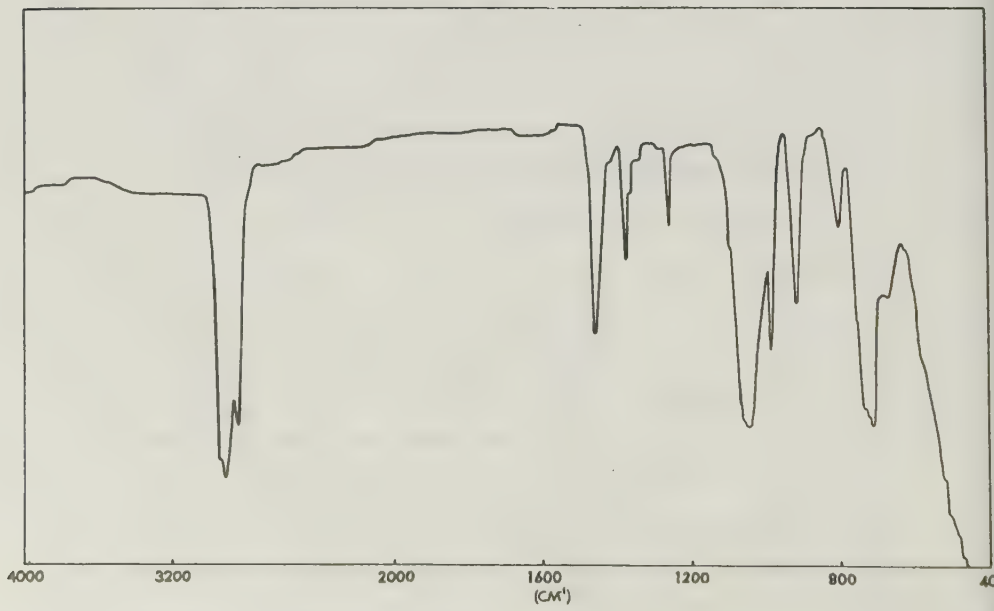
In Tabelle 8 ist eine Gegenüberstellung der wichtigsten Schwingungen der Edukte und der Verbindungen 9-13 wiedergegeben. Wie man deutlich erkennen kann, liegt nur im Falle der Verbindung 11 eine abweichende Koordination des S_3N_2O vor.

Tab. 8: Vergleich der IR-Daten (cm^{-1})

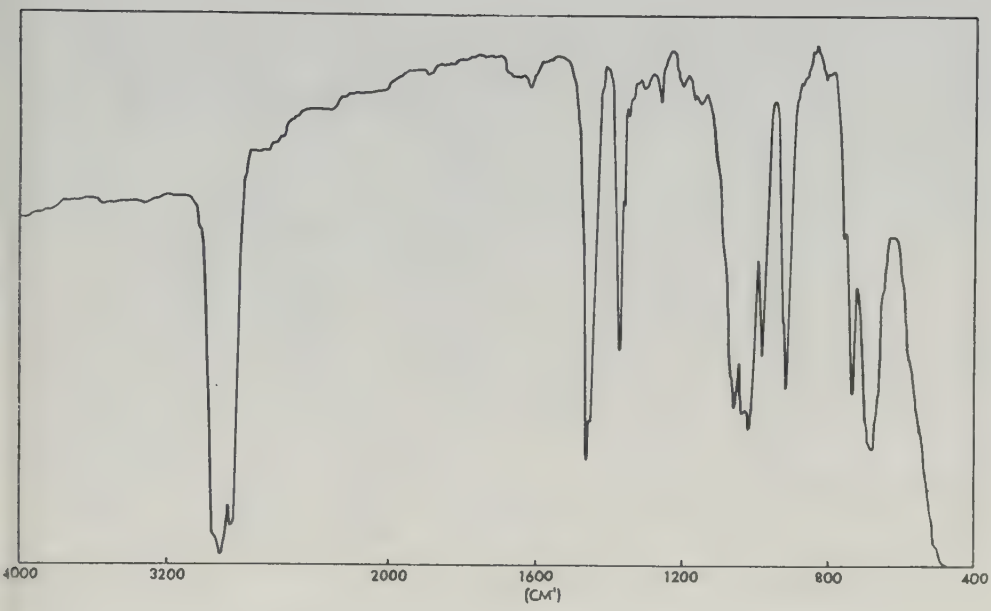
Schwingungszuordnung / Verbindung	O = S = O	S = O Valenzschwg.	S-N Valenzschwing.				AsF_6^-	N - S - N Def.-Schwg.	AsF_6^-
$Me(SO_2)_x(AsF_6)_2$ Me= Zn,Cd,Ni,Ho	1330 1150						700		390
Ag AsF_6							695		390
S_3N_2O		1325	980	910	734	666		580	
9		1050	990	920	740	670	700	505	395
10		1060 1020	990	920	740	680	700	505	395
11		1126 1144	1000	890	740	----	695	500	400
12		1060 1025	990	930	750	680	700	510	400
13		1060 1020	990	925	740	----	700	510	400



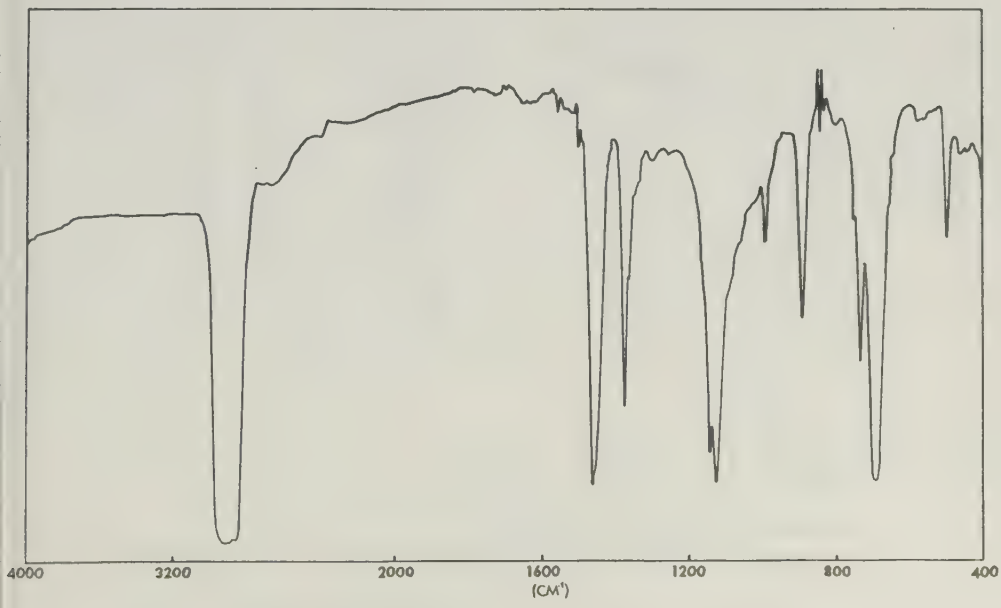
IR-Spektrum von S_3N_2O



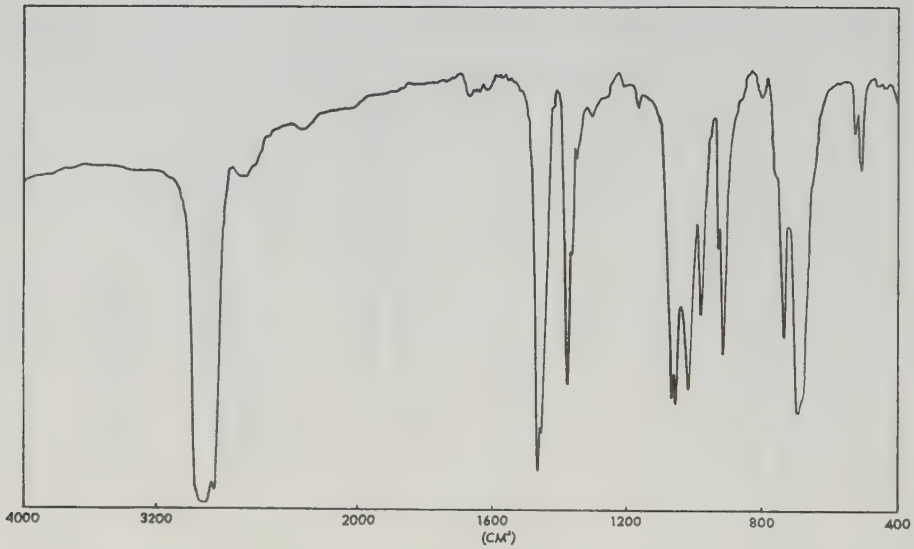
IR-Spektrum von $Zn(S_3N_2O)_6(AsF_6)_2$



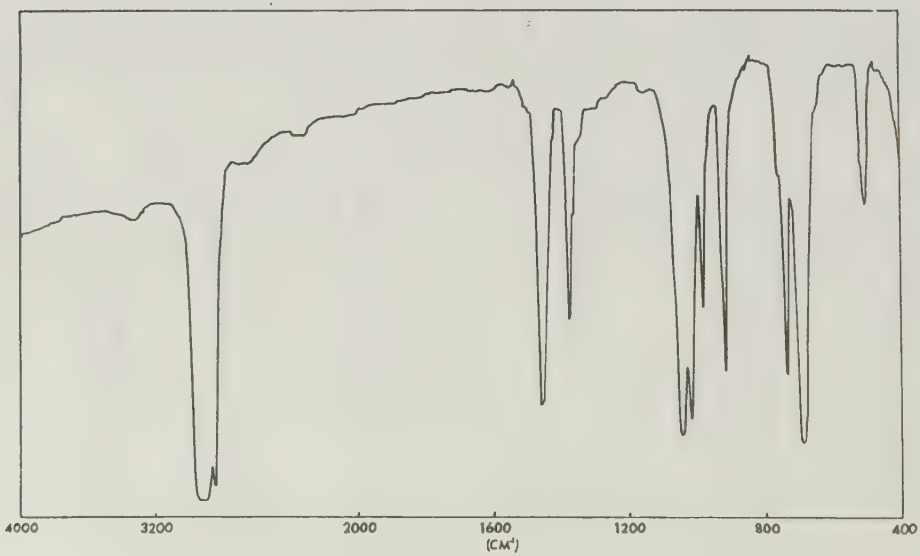
IR-Spektrum von $Cd(S_3N_2O)_6(AsF_6)_2$



IR-Spektrum von $Ag(S_3N_2O)_2(AsF_6)$



IR-Spektrum von $Ni(S_3N_2O)_6(AsF_6)_2$



IR-Spektrum von $Ho(S_3N_2O)_8(AsF_6)_3$

3. b. Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen 9,10 und 11

I. Verbindung 9 und 10

Da die Strukturen von 9 und 10 äquivalent sind, werden sie zusammen behandelt.
Schichtaufnahmen zeigten für die Verbindungen 9 und 10 ein triklines Gitter. Die Zellkonstanten wurden anhand von 25 Reflexen (für 9) bzw. 23 Reflexen (für 10) auf einem ENRAF-NONIUS CAD4F- Diffraktometer bestimmt (Tab.8).

Tab. 8: Kristalldaten

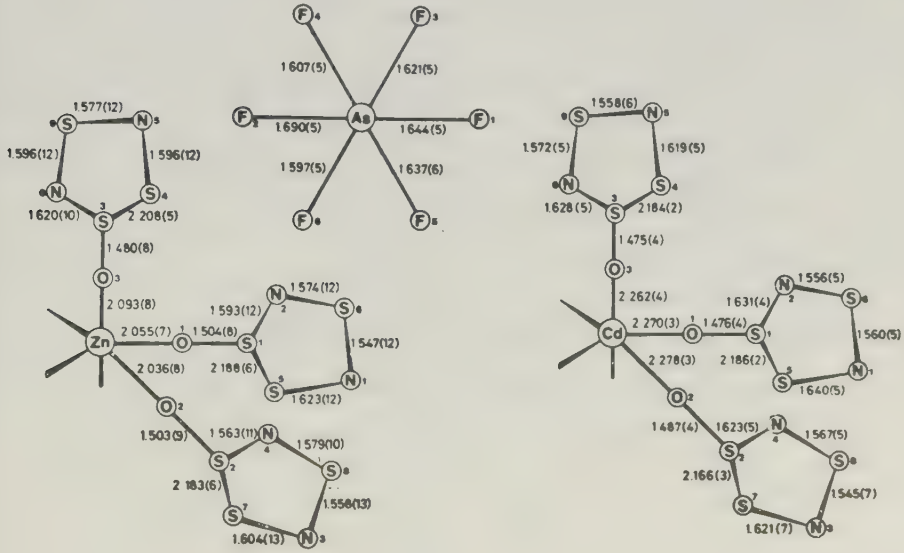
	9	10
Molgewicht	1284,43	1331,45
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (pm)	892,7(14)	904,6(4)
b	1005,8(5)	1023,7(14)
c	1092,5(9)	1105,3(5)
α (^{o})	67,06(5)	65,68(5)
β	82,88(9)	80,86(4)
γ	88,69(7)	87,38(6)
V (nm^3)	8960(20)	9207(16)
Z	1	1
$D_{ber.}$ (g/cm^3)	2,38	2,40

Die Daten wurden in zwei Hemisphären mit reziproker Ausdehnung für 9 und einer Hemisphäre für 10 mit monochromatisierter $Mo_{K\alpha}$ - Strahlung gemessen. Während der Messung

wurden drei Standardreflexe wiederholt gemessen. Sie zeigten einen Intensitätsverlust von 8% (9) bzw. 28% (10), entsprechend dem fortschreitenden Zerfall der Kristalle. Die Meßwerte wurden entsprechend korrigiert. Reflexe mit $F > 0{,}3\sigma(F)$ (für 9) und $F > 0{,}2\sigma(F)$ (für 10) wurden für die Strukturanalyse verwendet (1608 und 2447 Reflexe). Die Strukturen wurden durch eine Kombination von Patterson- und Fouriermethoden gelöst. Die Strukturparameter von Zn, As und S von 9 wurden als Ausgangswerte für 10 benutzt. Beide Strukturen wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert zu $R = 0{,}095$ ($R_w = 0{,}078$) und $R = 0{,}057$ ($R_w = 0{,}057$). Sie sind zentrosymmetrisch mit den Metallatomen auf den Inversionszentren.
Die AsF_6^--Gruppe in 9 rotiert so stark um die Achse F(1)-As-F(2), daß sich nur die Lage der beiden axialen Fluoratome exakt bestimmen ließ. In dem Ring von Elektronendichte um diese Achse konnten nur vier Maxima bestimmt werden, die Gruppe wurde nicht verfeinert.
In 10 konnten alle sechs Positionen für die Fluoratome bestimmt werden.
Das Zink (Cadmium) ist oktaedrisch von sechs S_3N_2O-Liganden umgeben. Die Zn-O-Bindungslängen variieren von 203,6(8) bis 209,3(8) pm, die Cd-O-Bindungslängen reichen von 226,2(4) bis 227,8(3) pm, die O-Zn(Cd)-O-Bindungswinkel reichen von 87,0(3) bis 93,0(3)° (für 9) und 84,7(1) bis 95,3(1) (für 10) (Tab. 9 und Abb.9). Die Abweichung vom idealen Oktaeder am Zn (Cd) ist gering.

Die Abstände und Winkel in den S_3N_2O-Liganden sind annähernd gleich für die sechs (drei für jede Verbindung) kristallographisch unabhängigen Einheiten. Die S_3N_2-Ringe haben die Form eines Briefumschlages. Das Schwefelatom der S=O-Gruppe ragt ungefähr 40 pm aus der Ringebene heraus.

Abb. 9: Bindungslängen in 9 (links) und 10 (rechts) Bindungsabstände der AsF_6^--Gruppe aus 10



Die Werte für die S-N-Bindungslängen liegen zwischen Einfachbindungen (ca 167 pm [99]) und Doppelbindungen (ca 155 pm [99a]) für zweifachkoordinierten Schwefel und Stickstoff. Der S-O-Abstand ist beträchtlich länger als in einer freien S-O-Gruppe, wo man Werte zwischen 140 und 145 pm beobachtet [100,101]. Die Dehnung der S-O-Bindung stimmt überein mit der Verschiebung der S=O-Streckschwingung in 9 um 75 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen, bzw. mit der Aufspaltung und Verschiebung um 65 bzw. 105 cm^{-1} in Verbindung 10. Die Gesamtgeometrie entspricht der, die für den Liganden im $SnCl_4$-Addukt gefunden wurde [32].

Die $Zn(Cd)(S_3N_2O)_6^{2+}$-Einheit zeigt eine kurze intramolekulare Wechselwirkung von 298,4(9) pm (9) und 303,8(5) pm (10) zwischen S(2) und O(1). Entsprechend sind die Zn(Cd)-O(2)-S(2)-Bindungswinkel viel kleiner als die übrigen Zn(Cd)-O-S-Winkel.
Die F-As-F Winkel in 10 reichen von 84,0(3) bis 94,9(4)°, was einen verzerrten Oktaeder am As ergibt, welcher auch für 9 angenommen wird. Der durchschnittliche As-F-Abstand beträgt 166 pm für 9 und 163,3 pm für 10.

Tab. 9: Bindungswinkel von 9 und 10 (°)

	$Zn(S_3N_2O)_6(AsF_6)_2$		$Cd(S_3N_2O)_6(AsF_6)_2$	
O(1)-M-O(1)	180,00		180,00	
O(1)-M-O(2)	88,2(3)	91,8(3)	84,7(1)	95,3(1)
O(1)-M-O(3)	90,4(3)	89,6(3)	89,6(1)	90,4(1)
O(2)-M-O(2)	180,00		180,00	
O(2)-M-O(3)	93,0(3)	87,0(3)	91,0(1)	88,8(1)
O(3)-M-O(3)	180,00		180,00	
M-O(1)-S(1)	145,8(5)		141,4(2)	
O(1)-S(1)-S(5)	107,0(4)		106,5(2)	
O(1)-S(1)-N(2)	108,0(6)		108,7(2)	
S(5)-S(1)-N(2)	93,4(5)		92,3(2)	
S(1)-S(5)-N(1)	98,1(5)		98,4(2)	
S(5)-N(1)-S(6)	115,6(7)		115,5(3)	
N(1)-S(6)-N(2)	109,6(7)		109,3(3)	
S(6)-N(2)-S(1)	119,1(7)		120,1(3)	
M-O(2)-S(2)	124,1(5)		119,8(2)	
O(2)-S(2)-S(7)	102,9(4)		102,6(2)	
O(2)-S(2)-N(4)	110,9(6)		108,2(3)	
S(7)-S(2)-N(4)	92,6(5)		93,4(2)	
S(2)-S(7)-N(3)	97,9(5)		97,8(2)	
S(7)-N(3)-S(8)	116,9(8)		116,9(4)	
N(3)-S(8)-N(4)	106,8(6)		108,7(3)	
S(8)-N(4)-S(2)	121,4(8)		119,1(3)	
M-O(3)-S(3)	144,7(5)		143,1(2)	
O(3)-S(3)-S(4)	106,1(4)		106,0(2)	

O(3)-S(3)-N(6)	109,0(5)	109,3(2)
S(4)-S(3)-N(6)	92,9(4)	92,2(2)
S(5)-S(4)-N(5)	98,7(5)	98,6(2)
S(4)-N(5)-S(9)	116,7(7)	116,7(3)
N(5)-S(9)-N(6)	108,6(6)	108,1(3)
S(9)-N(6)-S(3)	119,1(6)	120,2(3)

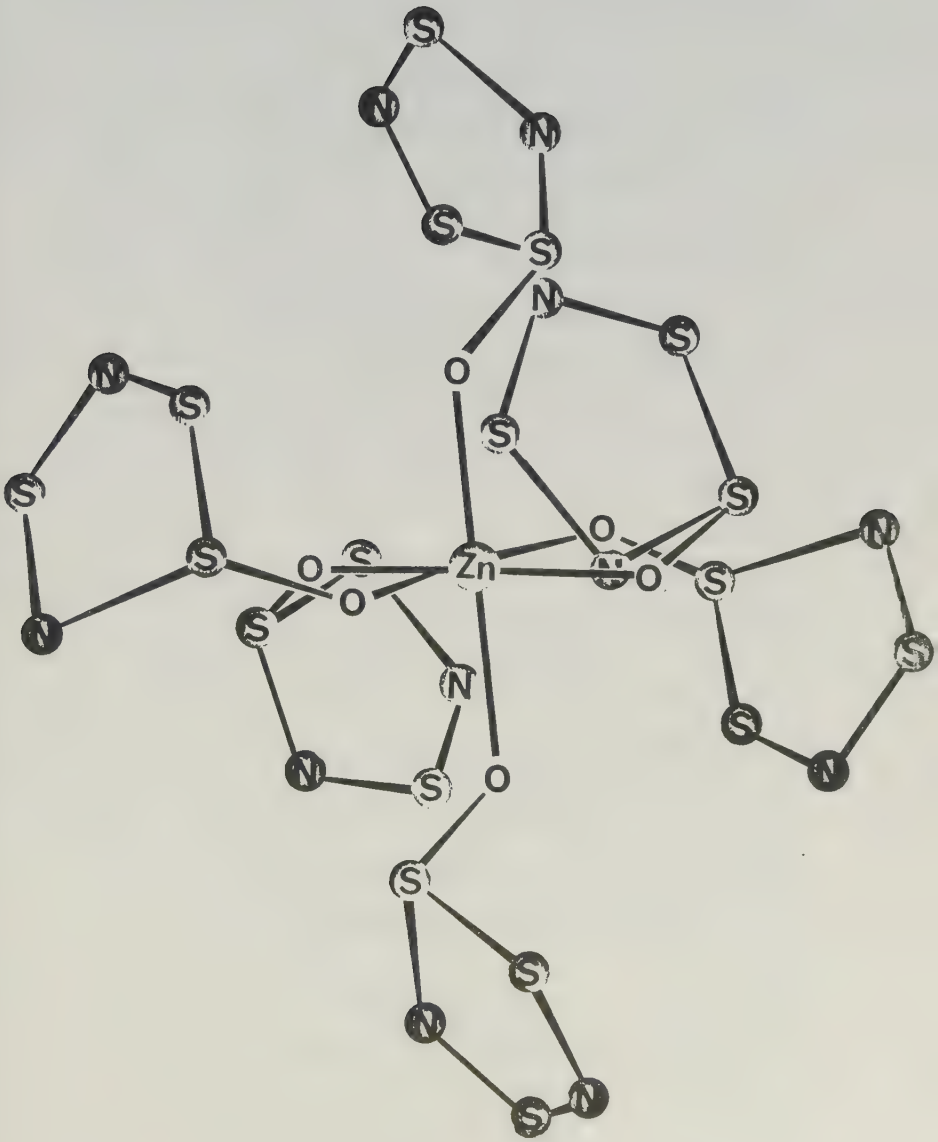


Abb. 10: $Zn(S_3N_2O)_6^{2+}$

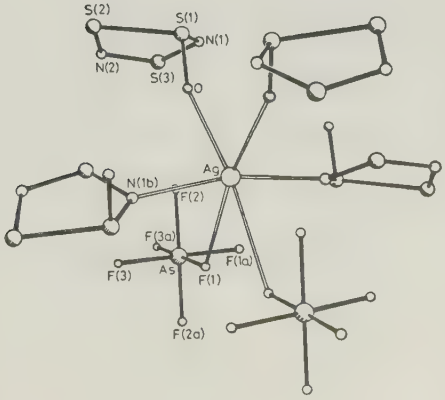
II. Verbindung 11

Von 11 wurden auf einem STOE-SIEMENS-Vierkreisdiffraktometer mit $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung 4259 Reflexe gemessen. Die Zellkonstanten wurden bestimmt zu a = 920,29(10), b = 1021,70(15), c = 1483,59(13) pm, V = 1,396 nm^3 . Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe Pcca. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst. Unter Verwendung von 1155 unabhängigen Reflexen mit $F > 3\sigma(F)$ konnte die Struktur bis zu einem Wert von R = 0,056 (R_w = 0,065) verfeinert werden. (Abb. 11) Zwei S_3N_2O-Liganden sind linear über Stickstoff (N(1b)) an das Ag-Atom gebunden und über Sauerstoff an ein weiteres Silber. Zwei andere S_3N_2O-Gruppen sind mit größerem Abstand über Sauerstoff an das Ag-Atom koordiniert, ihre Stickstoffe (N(1)) sind an ein weiteres Silber gebunden. Die oktaedrische Anordnung am Silberatom wird durch zwei Fluoratome zweier verschiedener, kristallographisch gleicher AsF_6^--Gruppen, die jeweils mit zwei Silberatomen koordinieren, vervollständigt. Insgesamt resultiert eine zweidimensionale Kette, deren Aufbau in x,y,z-Richtung in Abb. 12,13,14 dargestellt ist.

Die vier Atome N(1)-S(2)-N(2)-S(3) bilden eine im Rahmen experimenteller Fehler planare Fläche, aus der das S(1) um 47 pm herausragt. Die S(1)-O Bindung ist mit 143,9(8) pm deutlich kürzer als in Verbindung

9 (148-150 pm) bzw. 10 (148 pm). Sie liegt damit im Bereich freier S=O-Gruppen (140 - 145 pm) [100,101]. Dies erklärt, weshalb die S=O-Streckschwingung im Bereich des freien Liganden erscheint (1125 cm^{-1}). Die Aufspaltung in 1126 und 1144 cm^{-1} dürfte auf die Koordination am Stickstoff (N(1)) und die damit verbundene Aufweitung der S(1)-N(1) Bindung (165.9(2) gegenüber 156-162 pm in 9 und 10) zurückzuführen sein. Aus Harnstoffkomplexen sind ähnliche Ergebnisse bekannt, auch hier wird die C=O-Schwingung zu höheren Wellenzahlen verschoben, wenn die Koordination über den Stickstoff erfolgt [102].

Abb. 11: $Ag(S_3N_2O)_2(AsF_6)$



Tab. 10: Bindungslängen von $Ag(S_3N_2O)_2(AsF_6)$ (pm)

Ag-O	251,7(7)	As-F(1)	168,7(10)
As-F(2)	167,4(8)	As-F(3)	165,3(10)
S(1)-S(2)	221,0(3)	S(1)-N(1)	165,9(6)
S(1)-O	143,9(8)	S(2)-N(2)	162,8(9)
S(3)-N(1)	155,7(6)	S(3)-N(2)	155,3(8)
Aga-N(1)	230,1(6)	F(1a)-As	168,7(10)
F(2a)-As	167,4(8)	F(3a)-As	165,3(10)
N(1a)-Ag	230,1(6)	N(1b)-Ag	230,1(6)
Oa-Ag	251,7(7)		

Tab. 11: Bindungswinkel von $Ag(S_3N_2O)_2(AsF_6)$ (°)

O-Ag-N(1a)	106,3(2)	O-Ag-N(1b)	83,9(2)
N(1a)-Ag-N(1b)	166,8(3)	O-Ag-Oa	80,4(3)
N(1a)-Ag-Oa	83,9(2)	N(1b)-Ag-Oa	106,3(2)
F(1)-As-F(2)	88,5(6)	F(1)-As-F(3)	86,6(5)
F(2)-As-F(3)	88,1(6)	F(1)-As-F(1a)	91,8(7)
F(2)-As-F(1a)	91,5(6)	F(3)-As-F(1a)	178,4(5)
F(1)-As-F(2a)	91,5(6)	F(2)-As-F(2a)	180,0(9)
F(3)-As-F(2a)	91,9(6)	F(1a)-As-F(2a)	88,5(6)
F(1)-As-F(3a)	178,4(5)	F(2)-As-F(3a)	91,9(6)
F(3)-As-F(3a)	95,0(7)	F(1a)-As-F(3a)	86,6(5)
F(2a)-As-F(3a)	88,1(6)	S(2)-S(1)-N(1)	90,4(2)
S(2)-S(1)-O	105,7(3)	N(1)-S(1)-O	108,8(4)
S(1)-S(2)-N(2)	98,4(3)	N(1)-S(3)-N(2)	108,0(4)
S(1)-N(1)-S(3)	121,0(4)	S(1)-N(1)-Aga	119,9(3)
S(3)-N(1)-Ag a	116,7(3)	S(2)-N(2)-S(3)	117,0(4)
Ag-O-S(1)	161,8(5)		

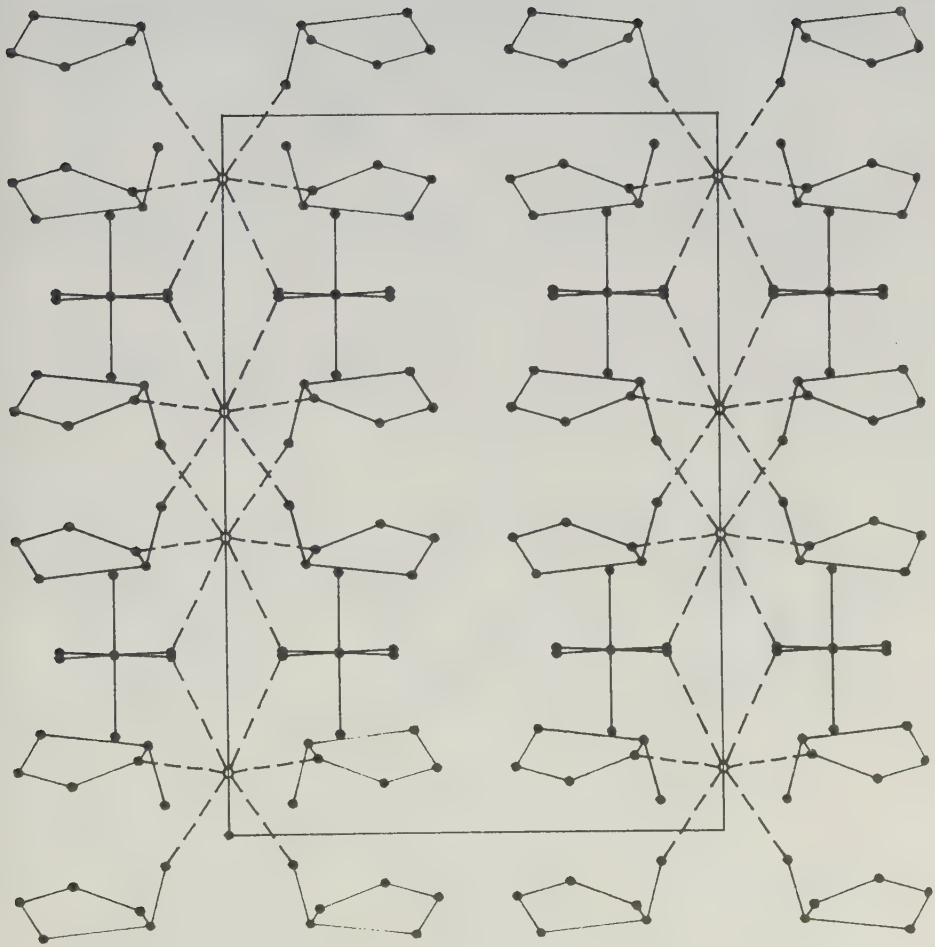


Abb. 12: $Ag(S_3N_2O)_2(AsF_6)$ in x-Richtung

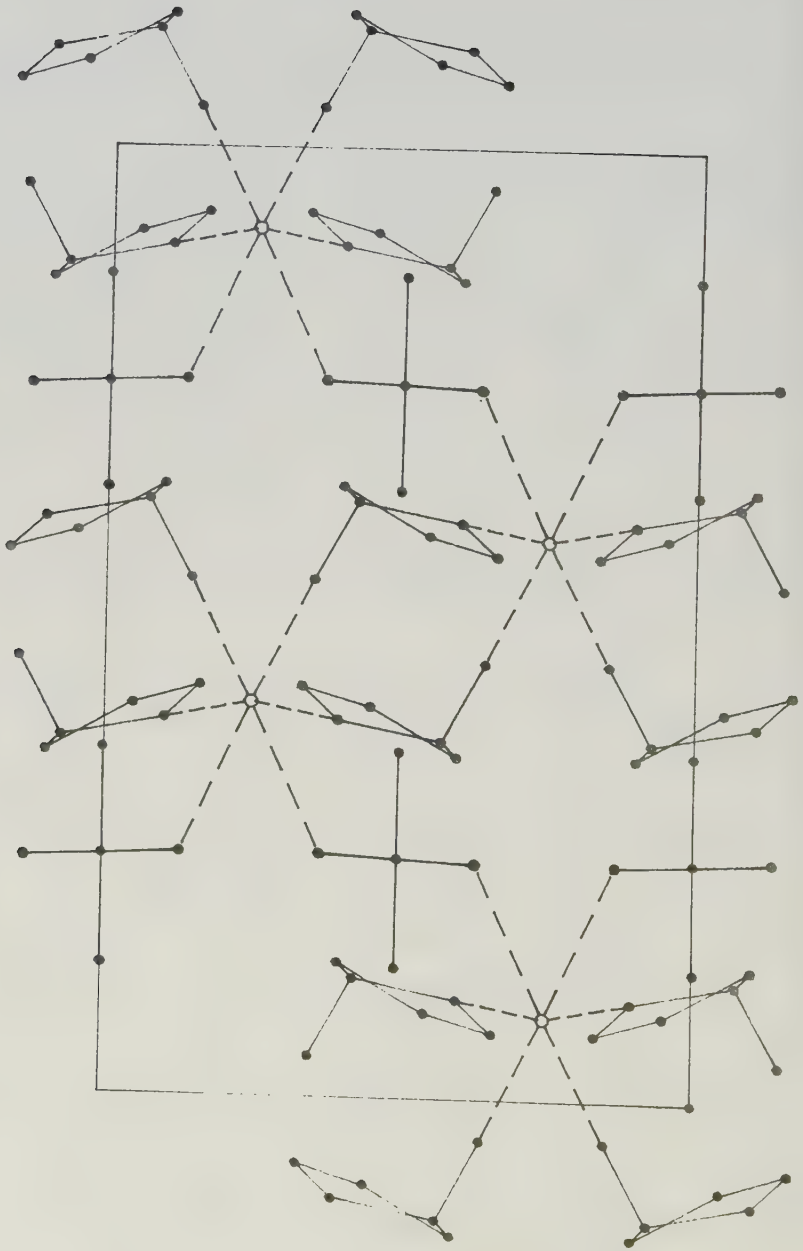


Abb. 13: $Ag(S_3N_2O)_2(AsF_6)$ in y-Richtung

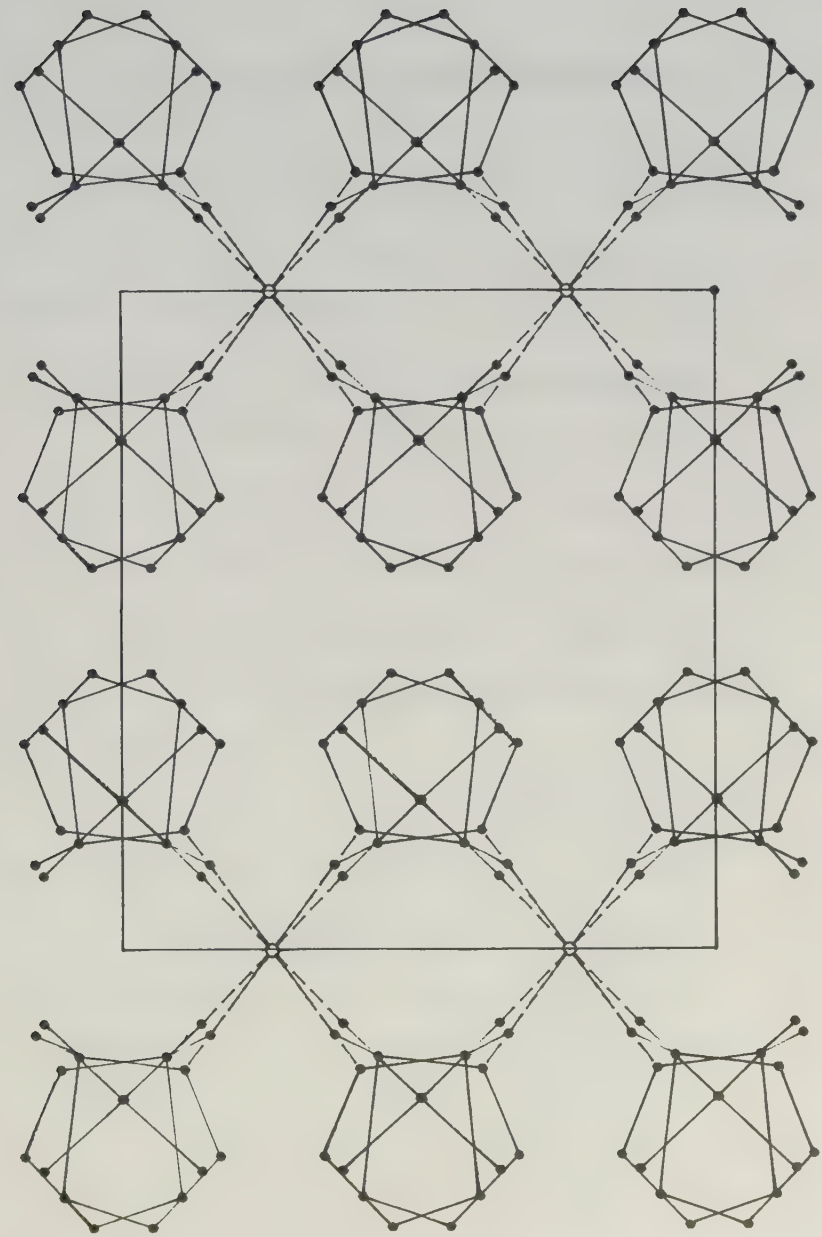


Abb. 14: $Ag(S_3N_2O)_2(AsF_6)$ in z-Richtung

C. 4. Umsetzungen des 5-Oxo-1,3 λ^4,2,4-dithiadiazols

S_2N_2CO kann man als heterocyclisches Keton betrachten. Sein Aufbau entspricht dem des S_3N_2O [36], wobei die S=O-Gruppe durch eine C=O-Einheit ersetzt ist. Es reagiert mit H_2O unter Bildung von $S_2N_2CO \cdot H_2O$. Die C=O-Gruppe läßt sich weder mit Schwefeltetrafluorid selektiv fluorieren, noch kann man sie einer Wittigreaktion unterziehen, ohne daß der Fünfring zersetzt wird [70]. Von einigen Metallhalogeniden und von Schwefeltrioxid sind Addukte bekannt (Tab. 12) [38,70]. Es handelt sich um hydrolyseempfindliche und mit Ausnahme des $S_2N_2CO \cdot AsF_5$ amorphe Verbindungen. Teilweise zerfallen sie bereits unter Normaldruck in ihre Edukte, wie zum Beispiel das $S_2N_2CO \cdot PF_5$ [70].

Tab. 12: S_2N_2CO - Addukte

1:1	2:1
$S_2N_2CO \cdot BF_3$	$2\ S_2N_2CO \cdot SnCl_4$
" BCl_3	" $TiCl_4$
" PF_5	
" SbF_2Cl_3	
" $SbCl_5$	
" SO_3	
" AsF_5	

Bei allen diesen Addukten ist das S_2N_2CO über Sauerstoff an die jeweilige Lewis-Säure gebunden. Ähnlich wie das S_3N_2O sollte es aber in der Lage sein, auch über Stickstoff oder Schwefel zu koordinieren.

In Analogie zu Verbindung 9 erhielten wir bei der Umsetzung von S_2N_2CO mit $Zn(SO_2)_x(AsF_6)_2$ das 6:1-Addukt [103].

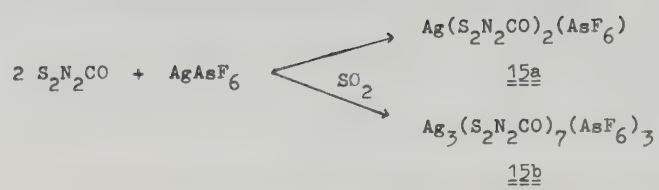
$$6\ S_2N_2CO + Zn(SO_2)_x(AsF_6)_2 \xrightarrow{SO_2} Zn(S_2N_2CO)_6(AsF_6)_2 \qquad 17$$

14

Verbindung 14 ist gut löslich in flüssigem Schwefeldioxid, unlöslich in Methylenchlorid oder anderen gängigen Lösungsmitteln. An der Luft hydrolisiert sie sofort unter Bildung von $S_2N_2CO \cdot H_2O$. Sie bildet farblose Kristalle, die bei 150° C schmelzen.

Aufgrund des IR-Spektrums war eine Koordination des S_2N_2CO über Sauerstoff zu erwarten (die C=O-Valenzschwingung ist gegenüber dem freien Liganden (1727 cm^{-1}) um 167 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen verschoben), was durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde.

Von der Umsetzung des S_2N_2CO mit $AgAsF_6$ (Gl. 18) erwarteten wir einen Komplex, bei dem der Ligand über den Stickstoff in Nachbarstellung zur C=O-Gruppe oder über diesen Stickstoff und den Sauerstoff koordiniert, in Analogie zu 11.



Laut Elementaranalyse ist Verbindung 15b entstanden. Sie entspricht in ihrem chemischen Verhalten 14. Sie bildet farblose bis gelbliche Kristalle, die sich oberhalb 135° C zersetzen.

Im IR-Spektrum zeigt 15b eine sehr breite C=O-Absorption zwischen 1600 und 1700 cm^{-1}. Vergleicht man die Ramanspektren des freien Liganden, der aus der Literatur bekannten Lewis-Säure-Addukte [70] und der Verbindungen 14 und 15b miteinander, so fällt auf, daß alle Komplexe mit Sauerstoffkoordination eine starke bis sehr starke Absorption zwischen 950 und 985 cm^{-1} zeigen, die in Verbindung 15 überhaupt nicht zu erkennen ist. Aufgrund dieser Tatsache und des IR-Spektrums kann man annehmen, daß der Ligand nicht über Sauerstoff an das Silber gebunden ist. Eine Koordination über den Stickstoff in Nachbarstellung zur C=O-Gruppe erscheint auch unwahrscheinlich, da man in solchen Fällen eine Verschiebung der C=O-Valenzschwingung (und auch der S=O-Valenzschwingung in Verbindung 11) zu höheren Wellenzahlen beobachtet, wie anhand von Untersuchungen an Harnstoffkomplexen gezeigt werden konnte [102].

Aufgrund der Raumgruppe von $\underline{\underline{15b}}$ erscheint es unmöglich, die Struktur von $Ag_3(S_2N_2CO)_7(AsF_6)_3$ zu berechnen, so daß dieses Problem vorerst nicht vollständig zu klären ist. Fest steht lediglich, daß das S_2N_2CO nicht oder nur sehr schwach über Sauerstoff koordiniert ist.

4. a. Infrarot- und Ramanspektren

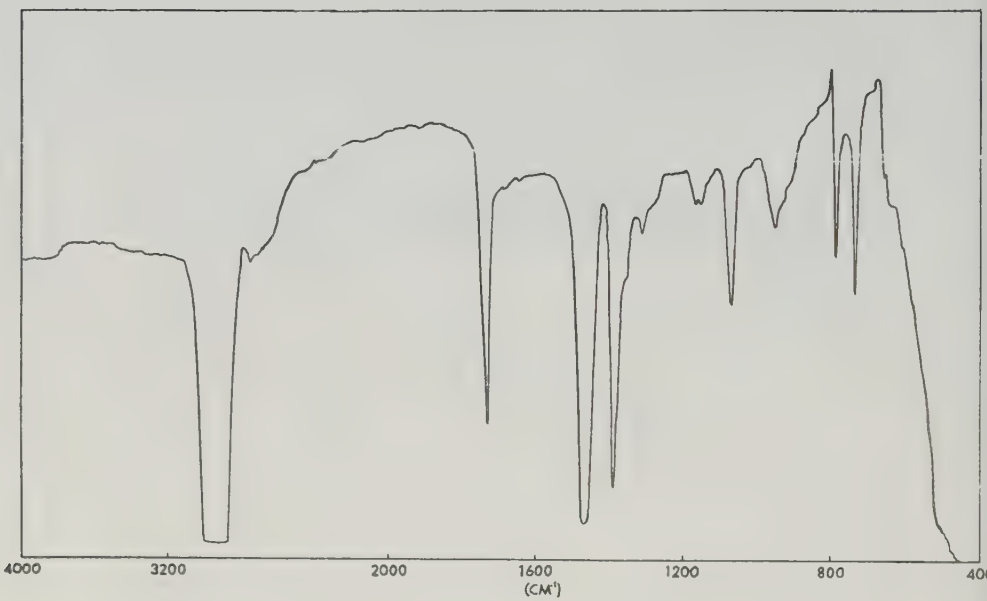
Tabelle 13 zeigt eine Gegenüberstellung der IR-Daten des S_2N_2CO und einiger bekannter Addukte [70] mit den Daten von $\underline{\underline{14}}$ und $\underline{\underline{15b}}$. Tabelle 14 zeigt die entsprechenden Ramandaten.

Tab. 13: IR-Daten (cm^{-1})

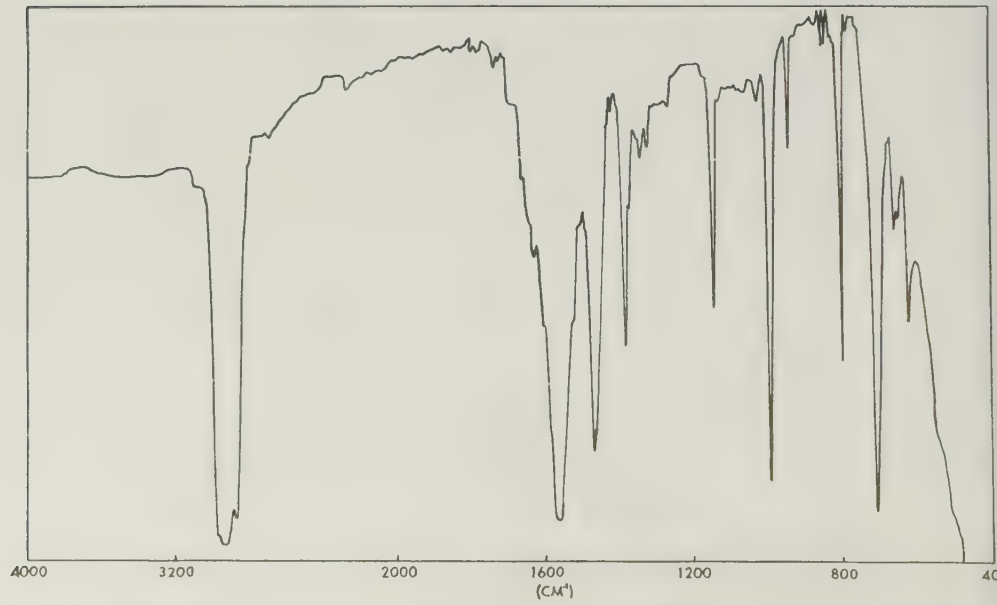
Schwingung	S_2N_2CO	$S_2N_2CO \cdot BF_3$	$S_2N_2CO \cdot BCl_3$	14	15b
C = O Valenz-	1727 sst				
					1650 st
		1530 sst		1560 sst	
			1480 sst		
			1270 s		
		1225 st	1215 st		
	1172 s				
	1158 s	1150 st		1140 st	
	1065 m				1060 m
		1010 st	1007 sst	1000 sst	
					990 st
Ring-		960 s	950 st	940 m	
		870 sst	870 st		
			840 sst		
		815 st	815 sst		
				800 st	
					790 st
	780 m		780 sst		
		760 st			
			740 s		
	725 st				
AsF_6^-				700 sst	700 sst

Tab. 14: Ramandaten (cm^{-1})

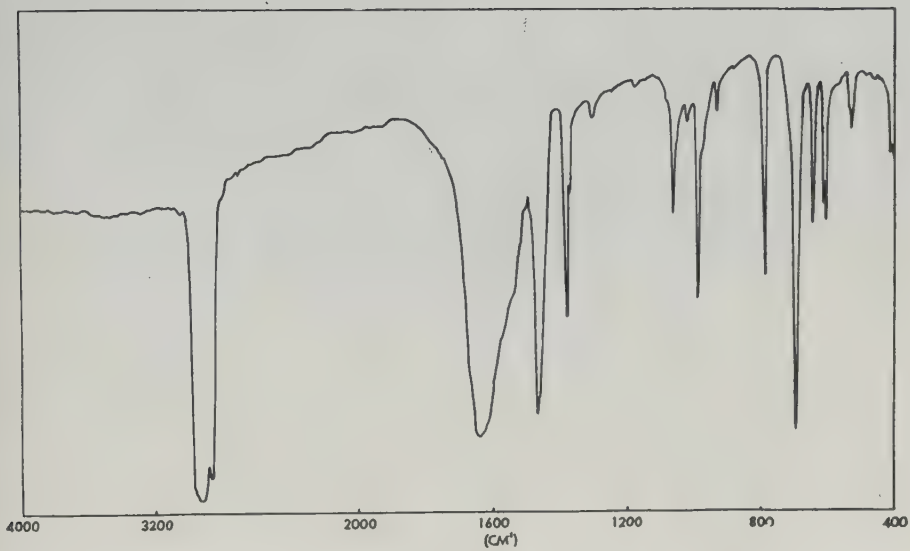
S_2N_2CO	$S_2N_2CO \cdot BF_3$	$S_2N_2CO \cdot BCl_3$	14	15b
1702 s				
1500 s				
1265 s				
	1218 s			
		1187 s		
			1148 m	
1065 m				
	1006 s		1000 m	
		973 st		
	953 st			
		940 s	945 sst	
	920 s			
905 sst				
				883 s
				830 sst
	803 st	800 sst	805 sst	
785 st	790 s			
	765 s			
			690 st	691 st
		663 s	660 st	
	650 s		650 sst	
	626 st	625 s	630 st	
		618 s		
610 s				
598 st				
				577 s
570 s				
	560 st	563 m	562 st	
542 s				543 m
525 st				
				512 sst
			498 s	
		455 m		
			444 s	
				438 m
425 s			424 st	
377 st			380 s	
		373 m		
		355 st		
		333 sst		
	297 m	295 m		299 m
	288 s			
	246 s			
			230 s	
	222 s			
		190 st		
		178 st		
	154 s	153 st		
			147 st	
		125 s		



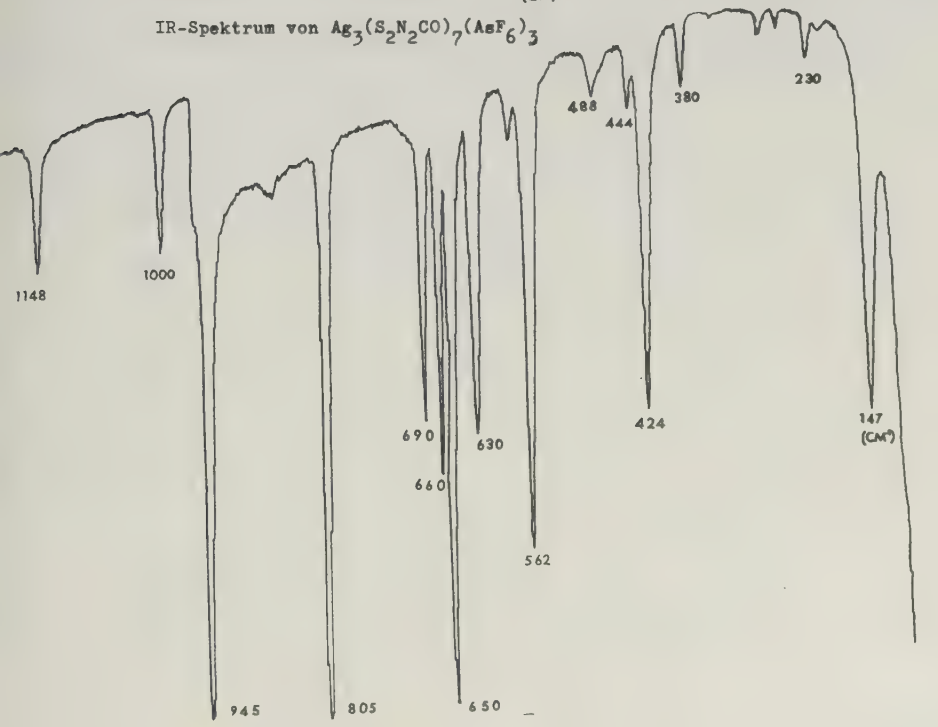
IR-Spektrum von S_2N_2CO



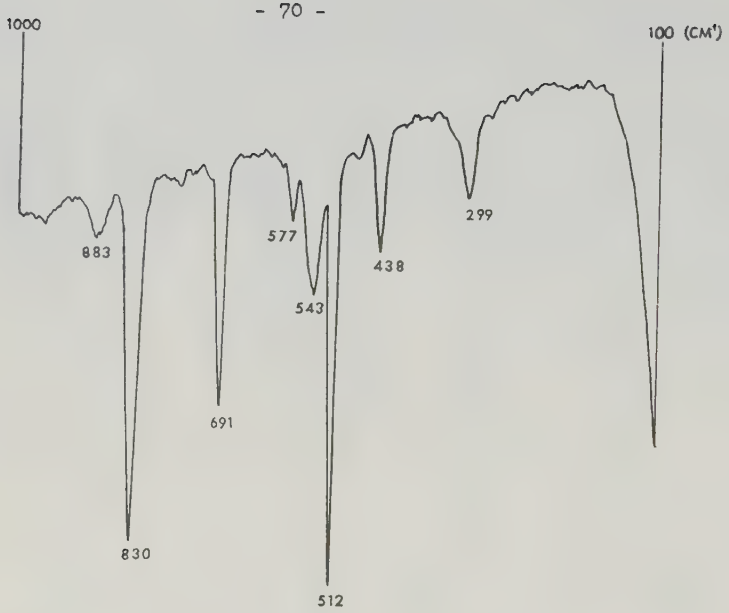
IR-Spektrum von $Zn(S_2N_2CO)_6(AsF_6)_2$



IR-Spektrum von $Ag_3(S_2N_2CO)_7(AsF_6)_3$



Ramanspektrum von $Zn(S_2N_2CO)_6(AsF_6)_2$



Ramanspektrum von $Ag_3(S_2N_2CO)_7(AsF_6)_3$

4. b. Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen 14 und 15b

I. Verbindung 14 [103)]

Von Verbindung $\underline{\underline{14}}$ wurden auf einem STOE-SIEMENS-Vierkreisdiffraktometer 4532 Reflexe gesammelt. Die Zellkonstanten wurden zu a = b = 1190,08(8), c = 665,08(12) pm, $\alpha = \beta = 90^{\circ}, \gamma = 120^{\circ}$ bestimmt. Die Laueklasse $\bar{3}$ ergab den besten R-Faktor (8,8%) zwischen symmetrieäquivalenten Reflexen, der durch eine empirische Absorptionskorrektur nicht signifikant verbessert werden konnte. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und unter Verwendung von 1498 symmetrieunabhängigen Reflexen mit $F > 3\sigma(F)$ bis zu einem R-Wert von 0,046 (R_w = 0,049, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0{,}003\ F^2$) verfeinert.

Im $Zn(S_2N_2CO)_6^{2+}$-Kation (Abb. 15) ist das Zink oktaedrisch koordiniert, die maximale Verzerrung beträgt 1,4°. Zink liegt auf der speziellen Lage $\bar{3}$ und Arsen auf 3, somit ist das Verhältnis Zn^{2+} zu AsF_6^- genau 1:2. Der S_2N_2CO-Ligand liegt auf allgemeinen Punktlagen und ist innerhalb der Fehlergrenzen planar. Die S_2N_2CO-Ringe sind aus den Oktaederrichtungen abgewinkelt. Der Bindungswinkel Zn-O-C beträgt 134,2° (siehe Tab. 15). Gegenüber dem freien Liganden ist die C-O-Bindung in $\underline{\underline{14}}$ geringfügig aufgeweitet (124,0(3) gegenüber 122,2(7)). Dies erklärt die Verschiebung der C=O-Valenzschwingung um 167 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen (gegenüber 1727 cm^{-1}).

Die übrigen Abstände innerhalb des S_2N_2C-Ringes weisen keine signifikanten Änderungen auf. Der mittlere S-N-Abstand im nicht oktaedrischen S_2N_2CO beträgt 159,5 pm, während er in 14 zu 158,8 berechnet wurde. Die As-Atome sind ebenfalls oktaedrisch koordiniert mit zwei unabhängigen As-F-Abständen (169,5(5) bzw. 171,3(4) pm). Die maximale Verzerrung des Oktaeders beträgt 10^{o}.

Tab. 15: Bindungslängen von $Zn(S_2N_2CO)_6(AsF_6)_2$ (pm)

Zn-O	207,8(2)	Zn-Oa	207,8(2)
Zn-Ob	207,8(2)	Zn-Oc	207,8(2)
Zn-Od	207,8(1)	Zn-Oe	207,8(1)
As-F(1a)	171,3(4)	As-F(1b)	171,3(4)
As-F(1c)	171,3(3)	As-F(2a)	169,5(5)
As-F(2b)	169,5(4)	As-F(2c)	169,5(3)
S(1)-S(2)	264,0(1)	S(1)-N(2)	157,0(3)
S(1)-N(1)	157,6(3)	S(2)-N(2)	161,7(2)
S(2)-C	178,9(3)	F(1)-As	171,3(4)
F(2)-As	169,5(5)	N(1)-S(1)	157,6(3)
N(1)-C	134,7(3)	O-C	124,0(3)
C-N(1)	134,7(3)		

Tab. 16: Bindungswinkel von $Zn(S_2N_2CO)_6(AsF_6)_2$ (°)

O-Zn-Oa	180,0(1)	O-Zn-Ob	91,4(1)
O-Zn-Oc	88,6(1)	O-Zn-Od	91,4(1)
O-Zn-Oe	88,6(1)	S(2)-S(1)-N(2)	34,6(1)
S(2)-S(1)-N(1)	71,0(1)	N(2)-S(1)-N(1)	105,6(1)
S(1)-S(2)-N(2)	33,5(1)	S(1)-S(2)-C	64,0(1)
N(2)-S(2)-C	97,4(1)	S(1)-N(2)-S(2)	111,9(1)
Zn-O-C	134,2(2)	S(2)-C-O	124,5(2)
S(2)-C-N(1)	111,0(2)	O-C-N(1)	124,4(2)
S(1)-N(1)-C	114,0(2)		

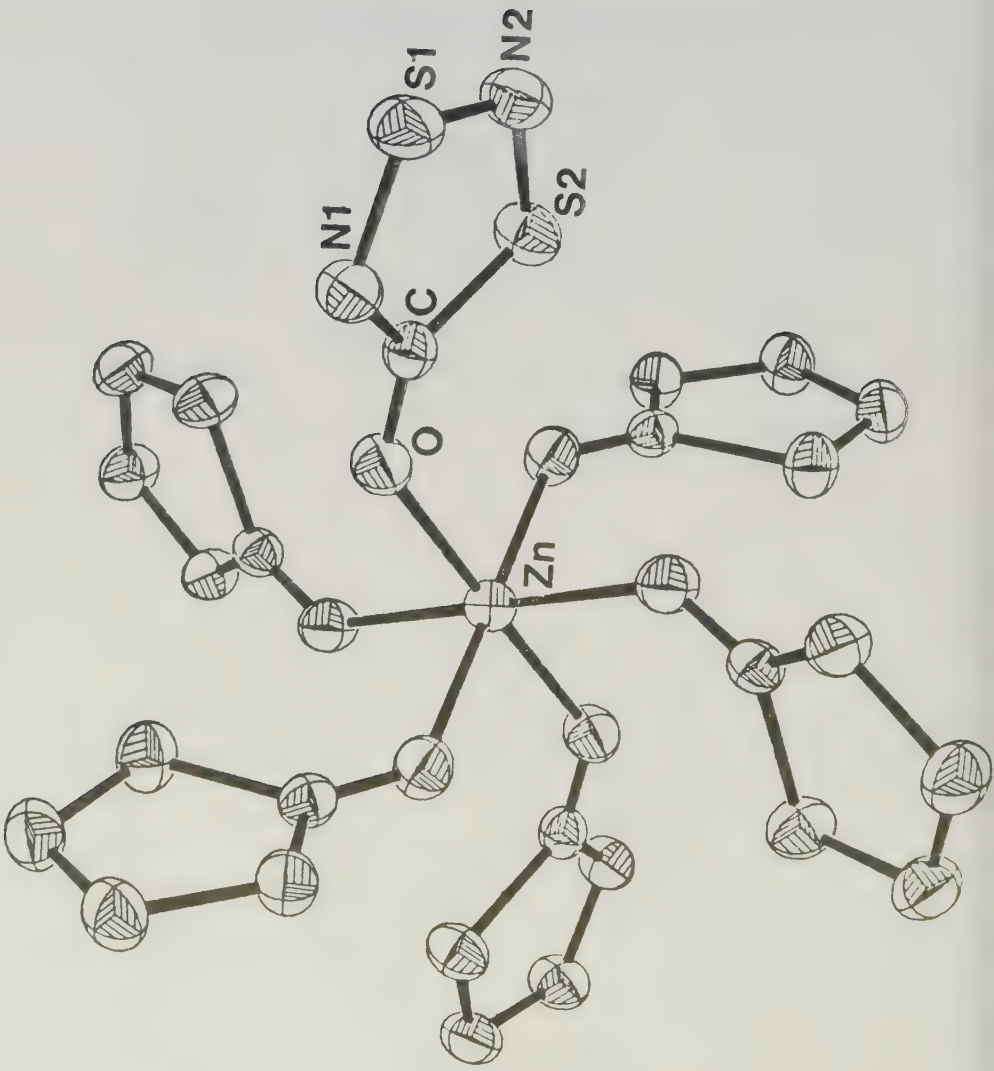


Abb. 15: Struktur des $Zn(S_2N_2CO)_6^{2+}$

II. Verbindung 15b

Verbindung 15b kristallisiert hexagonal [104]. Auf einem STOE-SIEMENS-Vierkreisdiffraktometer wurden die Zellkonstanten bestimmt zu a = b = 1079, c = 2122 pm, $V = 2{,}139\ nm^3$. Der Auslöschung nach könnte es sich bei 15 um die Raumgruppe $P6_3$ oder $P2_1$ handeln. Die Struktur konnte nicht gelöst werden, da 15b offensichtlich verzwillingt ist.

C. 5. Umsetzung des 1,1-Dioxo-1λ^6,3λ^4,5λ,7λ^4,2,4,6,8-tetrathiatetrazols

Über Reaktionen von $S_4N_4O_2$ zur Bildung von Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen und von cyclischen Schwefel-Stickstoff-Kationen sind einige Veröffentlichungen erschienen [105-108]. Über Lewis-Säure-Addukte war bisher in der Literatur nichts bekannt. M. Witt war in seiner Dissertation [73] zu dem Schluß gekommen, daß $S_4N_4O_2$ im Gegensatz zum S_4N_4 keine Lewis-Base Eigenschaften hat, da sich keine dem S_4N_4 analoge Addukte isolieren ließen. Dieses Verhalten schien insoweit plausibel, da man die SO_2-Gruppe als intramolekulares Lewis-Säure-Zentrum betrachtete. Zwischenzeitlich konnten das $S_4N_4O_2 \cdot SbF_5$ und das $S_4N_4O_2 \cdot AsF_5$ aus flüssigem Schwefeldioxid gewonnen werden [121]. Die Strukturen sind nicht bekannt.

Nach unseren Erfahrungen mit den Verbindungen 7 bis 13 erschien es uns durchaus möglich, auch $S_4N_4O_2$ (Abb. 16) in einer Lewis-Säure-Base-Reaktion an Metallhexafluoroarsenate zu addieren.

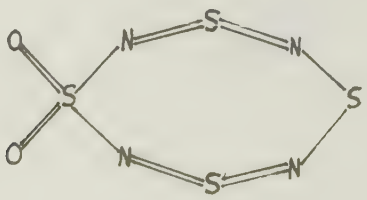


Abb. 16: $S_4N_4O_2$

Wir setzten es deshalb mit $AgAsF_6$ gemäß Gl. 19 um [109].

$$4\ S_4N_4O_2 \ + \ AgAsF_6 \xrightarrow{SO_2} Ag(S_4N_4O_2)_4(AsF_6) \qquad 19$$

$$\underline{\underline{16}}$$

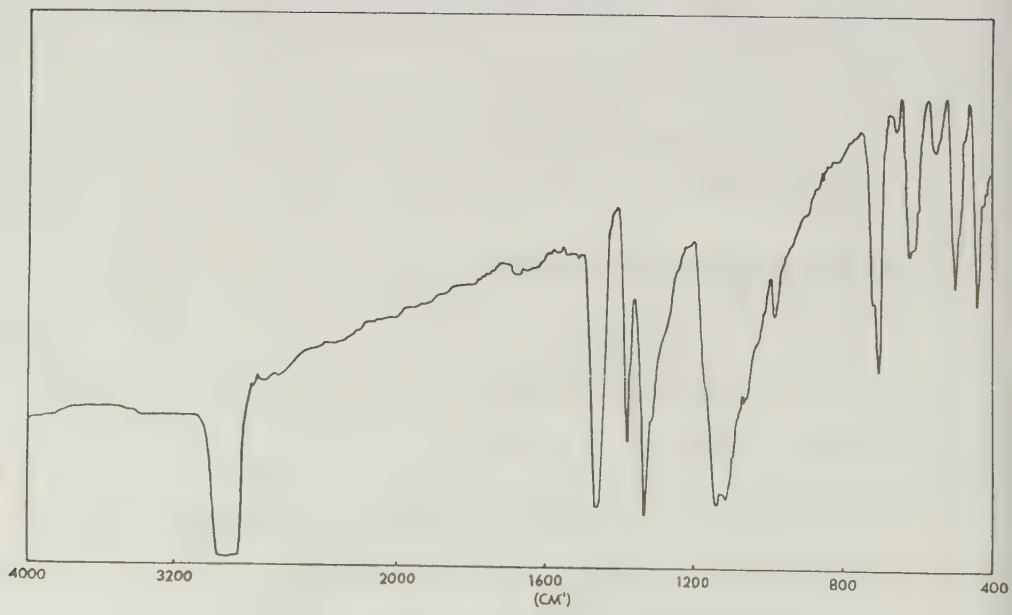
Verbindung $\underline{\underline{16}}$ entsteht auch, wenn man die Edukte im Molverhältnis 2:1 umsetzt. Sie ist gut löslich in flüssigem Schwefeldioxid. $\underline{\underline{16}}$ bildet orange-farbene Kristalle, die an der Luft leicht hydrolisieren und bei 152-153° C schmelzen.

Anhand des IR-Spektrums ist keine Aussage über die Art der Koordination des $S_4N_4O_2$ an das Silberatom möglich. Aus der Röntgenstrukturanalyse geht hervor, daß die Koordination vor allem über den Stickstoff N(1) erfolgt, aber auch, zu einem wesentlich geringeren Teil, über Sauerstoff.

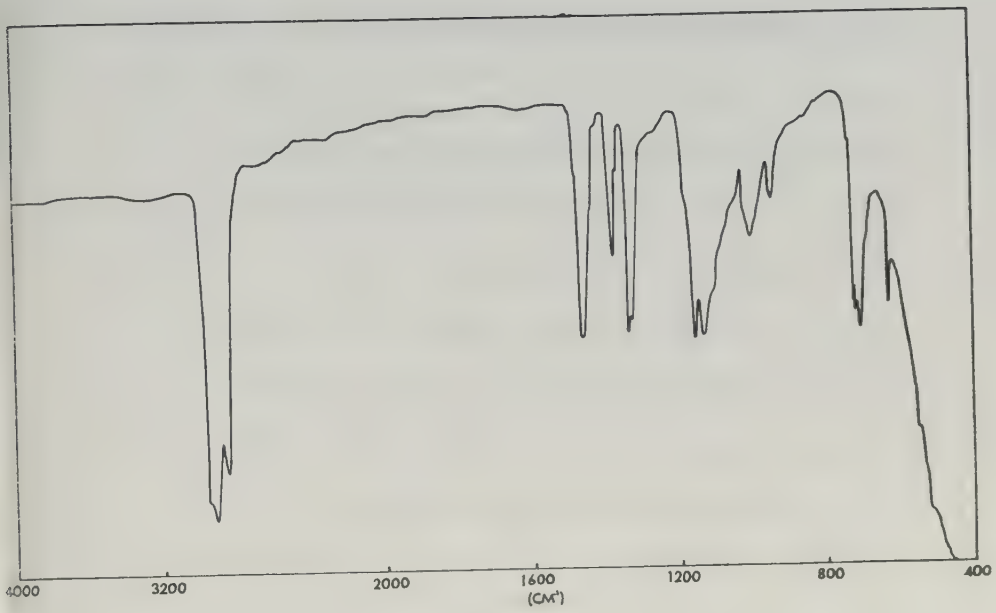
Vergleicht man den freien Liganden [74] mit $\underline{\underline{16}}$, so ist festzustellen, daß sich die Bindungen S(1)-N(1) und S(1)-N(4) nicht verändert haben (162 pm), während vor allem die Bindungen S(3)-N(2) und S(3)-N(3) stark abweichen (159 bzw. 157 pm gegenüber 164 pm). Dies läßt auf eine erhebliche Delokalisierung der π - Elektronen zwischen N(1)-S(2)-N(2)-S(3)-N(3)-S(4)-N(4) schließen, infolge der Komplexierung. Ferner ist festzustellen, daß diese Atome annähernd in einer Ebene liegen, während die SO_2-Gruppe um 113 pm aus dieser Ebene heraus ragt. Im

freien $S_4N_4O_2$ liegen nur fünf Atome in einer Ebene, während die Atome N(1) und N(2) um 41 pm und die SO_2-Gruppe um 152 pm [73] davon abweichen.

5. a. Infrarotspektren



IR-Spektrum von $S_4N_4O_2$



IR-Spektrum von $Ag(S_4N_4O_2)_4(AsF_6)$

5. b. Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 16

Die Intensitäten wurden nach der Profile-fitting-Methode [110] auf einem STOE-SIEMENS-Vierkreisdiffraktometer mit Graphit-monochromatisierter $Mo_{K\alpha}$-Strahlung gesammelt. 5735 Reflexe wurden so in dem Bereich $7^{\circ} < 2\theta < 55^{\circ}$ erhalten. Nach durchgeführter Lorentz-Korrektur, Polarisations- und empirischer Absorptionskorrektur (basierend auf der Messung äquivalenter Reflexe aus verschiedenen Scheitelwinkeln) resultierten 5450 unabhängige Reflexe, von denen 4968 mit $F > 3\sigma(F)$ für alle Rechnungen verwendet wurden. Durch Bestimmung des optimalen Winkels für 40 starke Reflexe nach der "least squares" Methode wurde die Einheitszelle bestimmt.

Tab. 17: Kristalldaten Verbindung 16

Molgewicht	1161,909	Raumgruppe	P1
a (pm)	1142.6(6)	b	1194,9(5)
c	1254,8(6)	α ($^{\circ}$)	66,44(4)
β	96,71(4)	γ	91,30(4)
V (nm^3)	1,559	Z	2
D_{ber} (g/cm^3)	2,475		

Die Struktur wurde mit Hilfe von Patterson- und Fourier-Methoden gelöst (Abb. 17).

Das Ag-Atom liegt 53 pm unterhalb der Ebene der vier Stickstoffatome (die Abweichung von der Planarität beträgt ± 6 pm). Das Kation hat zweizählige Symmetrie, mit zwei kürzeren, transständigen (250,8(3) und 253,4(3) pm) und zwei längeren Ag-N-Abständen (259,7(5) und 259,0(5) pm). Die beiden Liganden mit den längeren Ag-N-Bindungen zeigen außerdem schwache intramolekulare Ag-O Wechselwirkung (314,3(4) und 300,5(4) pm) mit O....O-Abständen von 329,7(7) pm. Die beiden anderen SO_2-Gruppen sind weiter voneinander und auch von dem Ag-Atom entfernt (Ag-O 332,4(5) und 334,3(5); O....O 628,3(8) pm. Dadurch entsteht am Silberatom eine Koordinationslücke, die durch zwei Atome eines anderen $Ag(S_4N_4O_2)_4^+$-Kations aufgefüllt wird (Ag-N(14)' 272,7(4), Ag-O(11)'273,4(4) pm). Dabei bilden sich dimere Kationen, in denen die monomeren Kationen ein gemeinsames Symmetriezentrum haben. Die gesamte Koordination kann man beschreiben als bisdisphenoidal oder dodekaedrisch. Tab. 17 gibt die Bindungslängen wieder, Tab. 18 die Bindungswinkel.

Die vier $S_4N_4O_2$-Liganden haben gleiche Konformation. Alle vier Ringe sind bis auf eine Abweichung von 20 pm planar, mit Ausnahme der SO_2-Gruppe, die um 113(1) pm aus der Ebene der anderen Ringatome heraus ragt. Die maximale Abweichung gleicher S-N-Bindungen in den vier Liganden beträgt nur 2 pm, mit den längsten S-N-Bin-

dungen zu den Schwefelatomen der SO_2-Gruppen. Die gute Übereinstimmung der S-N-Bindungslängen in den planaren S_3N_4-Einheiten deutet auf eine beträchtliche Elektronendelokalisation hin. Alle an das Silber koordinierten Atome sind an die S(VI)-Atome gebunden, wodurch die Delokalisation in den S_3N_4-Einheiten nur gering beinträchtigt wird.

Tab. 17: Bindungslängen von Verbindung 16 (pm)

Ag-N(11)	250,8(3)	Ag-N(21)	259,7(5)
Ag-N(31)	259,0(5)	Ag-N(41)	253,4(3)
As-F(1)	169,8(3)	As-F(2)	166,9(4)
As-F(3)	170,0(3)	As-F(4)	168,9(4)
As-F(5)	169,3(5)	As-F(6)	166,8(7)
S(11)-N(11)	162,2(3)	S(11)-N(14)	162,1(4)
S(11)-O(11)	142,8(4)	S(11)-O(12)	142,4(3)
S(12)-N(11)	158,1(4)	S(12)-N(12)	154,6(4)
S(13)-N(12)	157,7(4)	S(13)-N(13)	159,9(4)
S(14)-N(13)	152,9(4)	S(14)-N(14)	156,0(4)
S(21)-N(21)	163,2(4)	S(21)-N(24)	162,1(4)
S(21)-O(21)	141,8(5)	S(21)-O(22)	142,8(3)
S(22)-N(21)	156,6(4)	S(22)-N(22)	154,7(5)
S(24)-N(23)	154,0(4)	S(24)-N(24)	154,6(5)
S(23)-N(22)	158,8(5)	S(23)-N(23)	160,0(4)
S(32)-N(31)	156,5(4)	S(32)-N(32)	154,9(5)
S(31)-N(31)	163,0(4)	S(31)-N(34)	161,6(4)
S(31)-O(31)	142,9(4)	S(31)-O(32)	143,0(3)
S(34)-N(33)	154,4(4)	S(34)-N(34)	155,3(5)
S(33)-N(32)	157,7(5)	S(33)-N(33)	159,3(4)
S(41)-N(41)	162,9(3)	S(41)-N(44)	161,8(4)
S(41)-O(41)	142,3(4)	S(41)-O(42)	142,9(3)
S(42)-N(41)	156,6(4)	S(42)-N(42)	154,0(3)
S(43)-N(42)	159,7(3)	S(43)-N(43)	158,7(4)
S(44)-N(43)	154,7(4)	S(44)-N(44)	156,0(4)

Tab. 18: Bindungswinkel von Verbindung 16 (°)

N(11)-Ag-N(21)	84,1(1)	N(11)-Ag-N(31)	90,3(1)
N(21)-Ag-N(31)	159,1(1)	N(11)-Ag-N(41)	153,0(1)
N(21)-Ag-N(41)	90,7(1)	N(31)-Ag-N(41)	85,2(1)
F(1)-As-F(2)	92,3(2)	F(1)-As-F(3)	177,7(2)
F(2)-As-F(3)	88,8(2)	F(1)-As-F(4)	87,4(2)
F(2)-As-F(4)	179,0(3)	F(3)-As-F(4)	91,4(2)
F(1)-As-F(5)	90,1(2)	F(2)-As-F(5)	90,7(3)
F(3)-As-F(5)	87,9(2)	F(4)-As-F(5)	88,3(3)
F(1)-As-F(6)	91,0(2)	F(2)-As-F(6)	91,1(3)
F(3)-As-F(6)	90,9(2)	F(4)-As-F(6)	89,9(3)
F(5)-As-F(6)	177,8(2)	N(11)-S(11)-N(14)	104,1(2)
N(11)-S(11)-O(11)	106,0(2)	N(14)-S(11)-O(11)	104,7(2)
N(11)-S(11)-O(12)	110,7(2)	N(14)-S(11)-O(12)	110,9(2)
O(11)-S(11)-O(12)	119,2(2)	N(11)-S(12)-N(12)	118,7(2)
N(12)-S(13)-N(13)	119,0(2)	N(13)-S(14)-N(14)	119,6(2)
N(21)-S(21)-N(24)	102,4(2)	N(21)-S(21)-O(21)	106,2(3)
N(24)-S(21)-O(21)	106,3(2)	N(21)-S(21)-O(22)	110,3(2)
N(24)-S(21)-O(22)	111,2(2)	O(21)-S(21)-O(22)	119,2(2)
N(21)-S(22)-N(22)	119,6(2)	N(23)-S(24)-N(24)	120,1(2)
N(22)-S(23)-N(23)	119,1(2)	N(31)-S(32)-N(32)	120,0(2)
N(31)-S(31)-N(34)	103,0(2)	N(31)-S(31)-O(31)	105,3(2)
N(34)-S(31)-O(31)	106,7(2)	N(31)-S(31)-O(32)	110,2(2)
N(34)-S(31)-O(32)	110,7(2)	O(31)-S(31)-O(32)	119,6(2)
N(33)-S(34)-N(34)	120,9(2)	N(32)-S(33)-N(33)	118,7(2)
N(41)-S(41)-N(44)	102,9(2)	N(41)-S(41)-O(41)	105,8(2)
N(44)-S(41)-O(41)	106,1(2)	N(41)-S(41)-O(42)	110,4(2)

N(44)-S(41)-O(42)	110,8(2)	O(41)-S(41)-O(42)	119,4(2)
N(41)-S(42)-N(42)	120,3(2)	N(42)-S(43)-N(43)	118,5(2)
N(43)-S(44)-N(44)	120,2(2)	Ag-N(11)-S(11)	118,5(2)
Ag-N(11)-S(12)	114,9(2)	S(11)-N(11)-S(12)	123,6(2)
S(12)-N(12)-S(13)	149,0(3)	S(13)-N(13)-S(14)	145,6(2)
S(11)-N(14)-S(14)	125,7(2)	Ag-N(21)-S(21)	110,8(2)
Ag-N(21)-S(22)	116,7(2)	S(21)-N(21)-S(22)	124,6(3)
S(22)-N(22)-S(23)	147,9(3)	S(24)-N(23)-S(23)	144,8(3)
S(21)-N(24)-S(24)	125,1(2)	Ag-N(31)-S(32)	118,8(2)
Ag-N(31)-S(31)	107,5(2)	S(32)-N(31)-S(31)	123,9(2)
S(32)-N(32)-S(33)	147,9(3)	S(34)-N(33)-S(33)	145,0(3)
S(31)-N(34)-S(34)	125,1(2)	Ag-N(41)-S(41)	118,6(2)
Ag-N(41)-S(42)	111,9(2)	S(41)-N(41)-S(42)	124,5(2)
S(42)-N(42)-S(43)	147,0(3)	S(43)-N(43)-S(44)	146,1(2)
S(41)-N(44)-S(44)	125,3(2)		

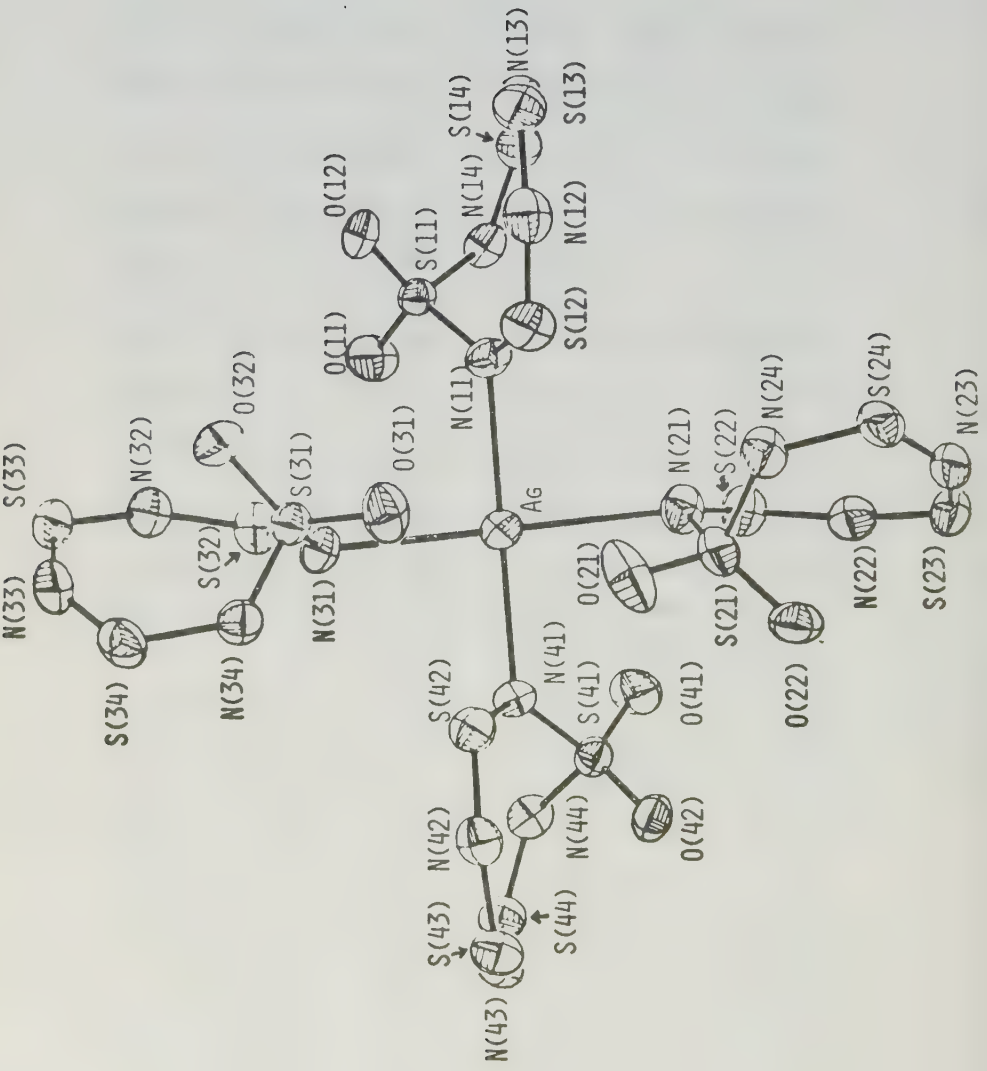


Abb. 17: Struktur des $Ag(S_4N_4O_2)_4^+$

D. Oxidationsreaktionen von Phosphanen und ihr Verhalten gegenüber Zink-bis(hexafluoroarsenat(V))

Wie E. Fluck 1965 zeigen konnte, ist es möglich, Phosphane mit Schwefeldioxid zu den entsprechenden Phosphanoxiden zu oxidieren [111]. Für einige Umsetzungen benutzte er Lewis-

$$3\ P(C_6H_5)_3 + SO_2 \longrightarrow 2\ OP(C_6H_5)_3 + SP(C_6H_5)_3 \qquad 20$$

Säuren (z.B. PBr_3) als Katalysator. Die Reaktionszeiten waren durchweg sehr hoch. Sie variieren von mindestens 24 Std. für $P(NCS)_3$ bis 42 Tage für $P(C_6H_5)_3$. Aufgrund unserer Untersuchungen über Komplexbildungsreaktionen von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen mit Übergangsmetallen waren wir der Meinung, daß die Oxidation durch die Gegenwart von Zn^{2+} katalysiert werden sollte, weil durch die Koordination des SO_2 an das Zn^{2+} die Schwefel-Sauerstoff-Bindung gelockert wird. Deshalb haben wir Tetraphenyldiphosphan [78] mit $Zn(SO_2)_x(AsF_6)_2$ (x≈3) in $C_2F_3Cl_3$ umgesetzt. Hierbei diente das koordinativ gebundene Schwefeldioxid als Oxidationsmittel und es entstand der Tetraphenyldiphosphandioxidkomplex **17** [112].

$$Zn(SO_2)_x(AsF_6)_2 + 3\ P_2(C_6H_5)_4 \longrightarrow Zn\left[O_2P_2(C_6H_5)_4\right]_3(AsF_6)_2 + S_x \qquad 21$$

17

Schwingungsspektroskopisch und aufgrund der Elementaranalyse läßt sich nicht eindeutig zeigen, ob der Komplex 17 die oben angegebene Zusammensetzung hat, oder ob es auch teilweise zur Oxidation der P-P-Bindung gekommen ist. Im ^{31}P-NMR-Spektrum wird lediglich ein Resonanzsignal beobachtet. Dies spricht gegen eine Spaltung der P-P-Bindung.
Zum Vergleich setzten wir dennoch das Tetraphenyldiphosphandioxid [78] direkt mit $Zn(SO_2)_x(AsF_6)_2$ (x≈3) in flüssigem Schwefeldioxid um.

$$Zn(SO_2)_x(AsF_6)_2 + 3\ O_2P_2(C_6H_5)_4 \xrightarrow{SO_2} 17 \qquad 22$$

Die übereinstimmenden spektroskopischen Daten und die Elementaranalyse zeigen eindeutig, daß es auch mit überschüssigem SO_2 nicht zur P-P-Oxidation unter diesen Bedingungen kommt.
Verbindung 17 ist gut löslich in Methylenchlorid und läßt sich aus Methylenchlorid/n-Heptan umkristallisieren. Gegen Luft ist sie nur mäßig empfindlich.
Vor einiger Zeit berichteten Fluck und Weber [81] über die Darstellung von $P[O=P(OC_2H_5)_2]_3$. In diesem Zusammenhang interessierten uns folgende Fragen:

1. Wird der dreibindige Phosphor in dieser Verbindung durch SO_2 oxidiert, so daß man eine Verbindung mit vier Phosphorylgruppen erhält, die direkte P-P-Bindungen enthalten?
2. Werden bei der Komplexierung mit Zn^{2+} alle Phosphorylgruppen über den Sauerstoff an das Metallion gebunden?
3. Beobachtet man auch eine Wechselwirkung zwischen Zn^{2+} und dem dreibindigen Phosphor?

Zur Beantwortung dieser Fragen haben wir $P\left[O{=}P(OC_2H_5)_2\right]_3$ mit $Zn(SO_2)_x(AsF_6)_2$ in flüssigem Schwefeldioxid umgesetzt. In nahezu quantitativer Ausbeute entsteht dabei der Komplex 18 [112]

$$Zn(SO_2)_x(AsF_6)_2 + 2P\left[O{=}P(OC_2H_5)_2\right]_3 \xrightarrow{SO_2} Zn\left\{P\left[O{=}P(OC_2H_5)_2\right]_3\right\}_2(AsF_6)_2 \qquad 23$$

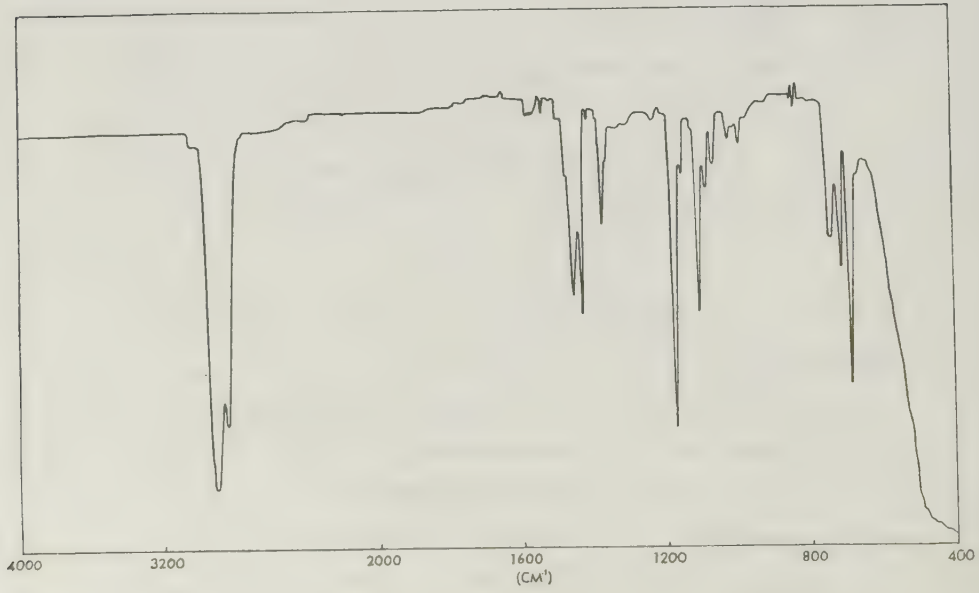
18

18 ist gut löslich in flüssigem Schwefeldioxid und in Methylenchlorid. Es bildet farblose Kristalle, die nur mäßig luftempfindlich sind. Oberhalb 135° C zersetzten sie sich. Aufgrund von ^{31}P-NMR-Untersuchungen läßt sich eindeutig zeigen, daß das Phosphoratom mit der Koordinationszahl 3 (δ = -100,5 ppm) in flüssigem SO_2 und in Gegenwart von Zn^{2+} nicht oxidiert worden ist.

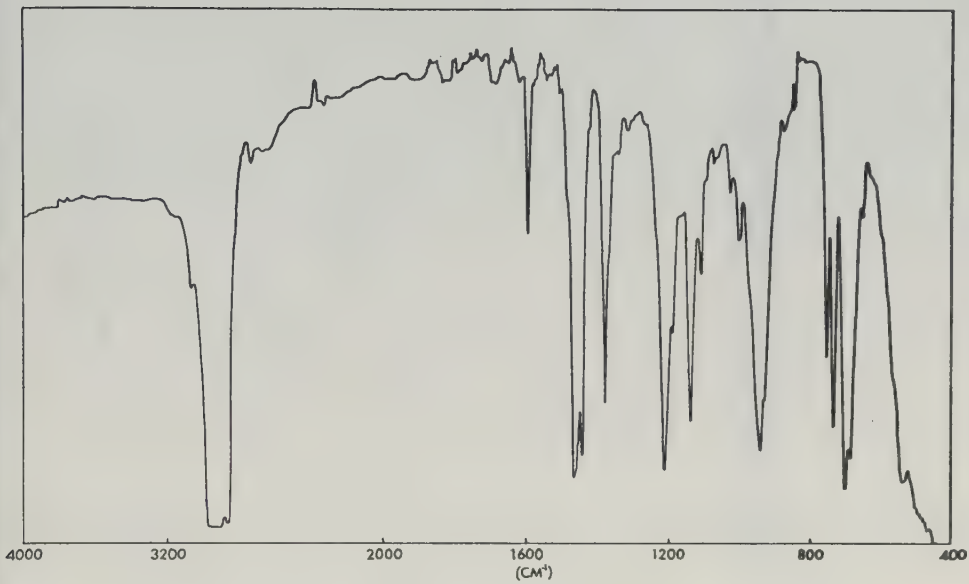
Nach dem IR-Spektrum muß das $P_4O_3(OEt)_6$ über die P=O-Gruppe an das Metallion koordiniert sein, da die P=O-Schwingung von 1250 cm^{-1} im freien Liganden auf 1180 in $\underline{\underline{18}}$ verschoben ist. Dies wurde durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

1. Infrarot- und ^{31}P-NMR-Spektren

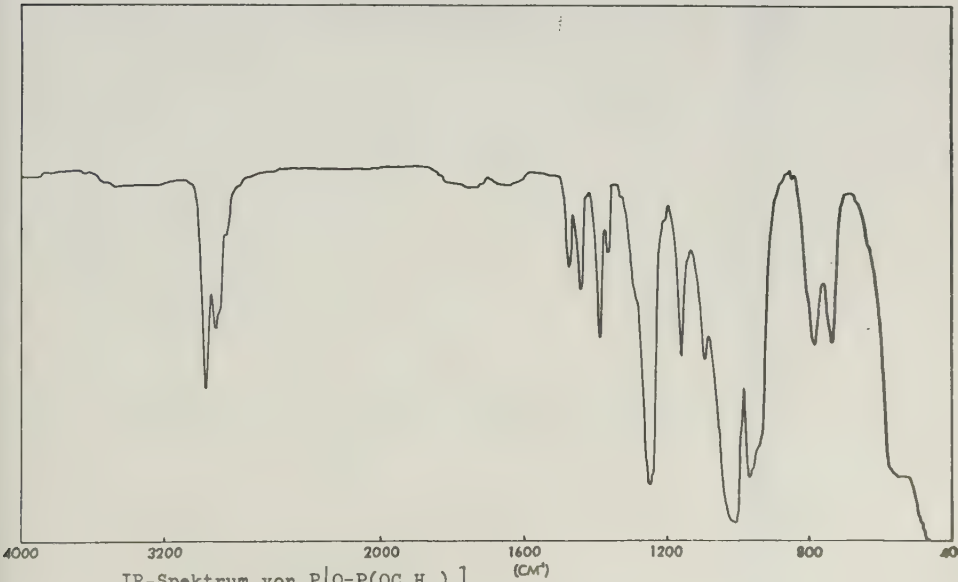
Die ^{31}P-NMR-Spektren wurden in Methylenchlorid als Lösungsmittel auf einem Bruker WP 80 SY gemessen. Als externer Standard diente 85% Phosphorsäure.



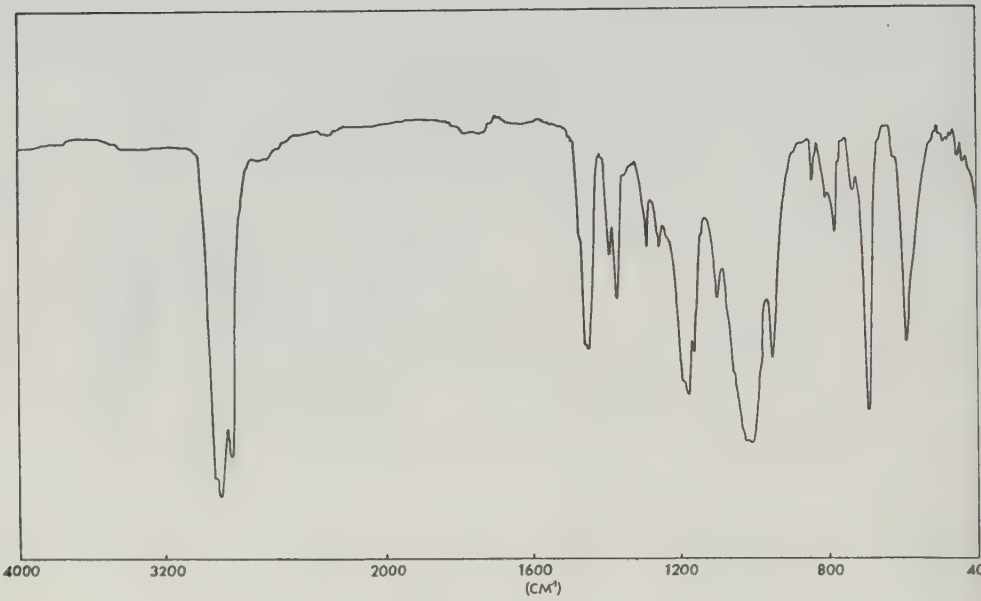
IR-Spektrum von $O_2P_2(C_6H_5)_4$



IR-Spektrum von $Zn\left[O_2P_2(C_6H_5)_4\right]_3(AsF_6)_2$

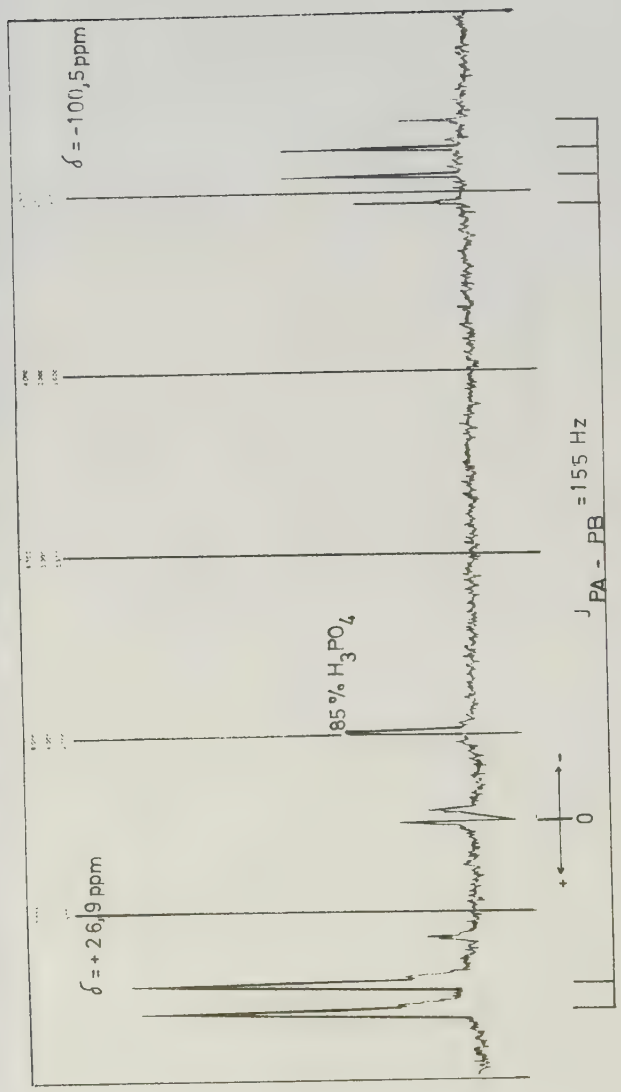


IR-Spektrum von $P\left[O{=}P(OC_2H_5)_2\right]_3$



IR-Spektrum von $Zn\{P[O=P(OC_2H_5)_2]_3\}_2(AsF_6)_2$

^{31}P-NMR-Spektrum von $Zn[O_2P_2(C_6H_5)_4]_3(AsF_6)_2$



^{31}P-NMR-Spektrum von $Zn\{P[O=P(OC_2H_5)_2]_3\}_2(AsF_6)_2$

2. Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 18 [112)]

Für die Strukturbestimmung wurden bei -115 °C mit einem Syntex $P2_1$-Diffraktometer an einem Einkristall mit den Dimensionen 0,26 x 0,12 x 0,08 mm^3 1797 symmetrieunabhängige Reflexe im Bereich bis (sin θ/λ)= 0,639 $Å^{-1}$ gemessen, von denen 493 mit I < 1,96 (I) als nicht beobachtet behandelt wurden. Die Struktur wurde nach der Tangens-Formel mit dem Programmsystem MULTAN gelöst und nach der "least squares" Methode verfeinert bis zu einem R-Wert von 0,064 (R_w = 0,058). 18 kristallisiert trigonal in der Raumgruppe $P\bar{3}1c$ mit den Gitterkonstanten a = 1196,7(3), c = 2120,2(4) pm und Z = 2, $D_{ber.}$ = 1,60 g/cm^3. Tab. 21 enthält die Bindungslängen und Tab. 22 die Bindungswinkel.

Die Struktur des $Zn\{P[O=P(OC_2H_5)_2]_3\}_2^{2+}$ - Kations zeigt $\bar{3}$-Symmetrie mit einer oktaedrischen Koordination des Zinks durch die Phosphoryl-Sauerstoffatome. Im Kristall liegen zwei Orientierungen des Kations im Verhältnis 77:23 vor, die sich durch eine Drehung des zentralen Koordinationspolyeders um ca. 60° um die $\bar{3}$-Achse unterscheiden. Die Bindungslängen in Tab. 21 beziehen sich auf die präzisere, stärker besetzte Lage. Die oktaedrischen AsF_6^--Anionen sind ebenfalls jeweils über verschiedene Lagen mit konstantem Molekülschwerpunkt fehlgeordnet und sind durch starke Librationsschwingungen um das Zentrum gekennzeichnet.

Der Zink-Sauerstoff-Abstand von 208,3(6) pm entspricht etwa den Zn-O-Bindungslängen in anderen oktaedrischen und verzerrt oktaedrischen Zink-Komplexen wie zum Beispiel in 7 (203 bzw.

207 pm), in $\underline{9}$ (203,6(8) bis 209,3(8) pm) und in $\underline{\underline{14}}$ (207,8 pm). Innerhalb der PO_3-Gruppen wird weitgehender Bindungsausgleich im π-System beobachtet, wobei allerdings die P-O-Bindungslängen zum Zn-koordinierten O(1) (150,0(6) pm) auf einen etwas vergrößerten Doppelbindungsanteil als in den P-O-Bindungen der Ethoxygruppen (Mittelwert 153,6(8) pm) schließen läßt [123]. Die P-P-Bindungslänge von 218,4(4) pm stimmt mit den Werten normaler Einfachbindungen [124] überein.

Tab. 21: Bindungslängen von $Zn\{P[O=P(OC_2H_5)_2]_3\}_2(AsF_6)_2$ (pm)

Zn-O(1)	208,3(6)	P(1)-P(2)	218,4(4)
P(2)-O(1)	150,0(6)	P(2)-O(2)	153,9(7)
P(2)-O(3)	153,3(11)	O(2)-C(1)	145,7(13)
O(2)-C(1)	147,5(13)	C(1)-C(2)	155,5(5)
O(3)-C(3)	150,8(21)	C(3)-C(4)	148,8(35)
As(1)-F(1)	170(2)	As(1)-F(2A)	172(4)
As(1)-F(2B)	176(3)	As(2)-F(3)	167(3)
As(2)-F(4A)	176(5)	As(2)-F(4B)	193(7)
As(2)-F(4C)	177(5)		

Tab. 22: Bindungswinkel von $Zn\{P[O=P(OC_2H_5)_2]_3\}_2^{2+}$ (°)

O(1)-Zn-O(1^{I})	89,4(2)	O(1)-Zn-O(1^{II})	175,8(2)
O(1)-Zn-O(1^{III})	93,6(2)	O(1)-Zn-O(1^{IV})	87,7(2)
Zn-O(1)-P(2)	127,6(4)	O(1)-P(2)-O(2)	114,6(4)
O(1)-P(2)-O(3)	115,9(5)	O(1)-P(2)-P(1)	113,6(3)
O(2)-P(2)-O(3)	105,3(5)	O(2)-P(2)-P(1)	99,7(3)
O(3)-P(2)-P(1)	106,2(4)	P(2)-P(1)-P(2^{I})	93,9(2)
P(2)-O(2)-C(1)	122,3(6)	P(2)-O(3)-C(3)	124,3(9)
O(2)-C(1)-C(2)	104,6(8)	O(3)-C(3)-C(4)	103(2)

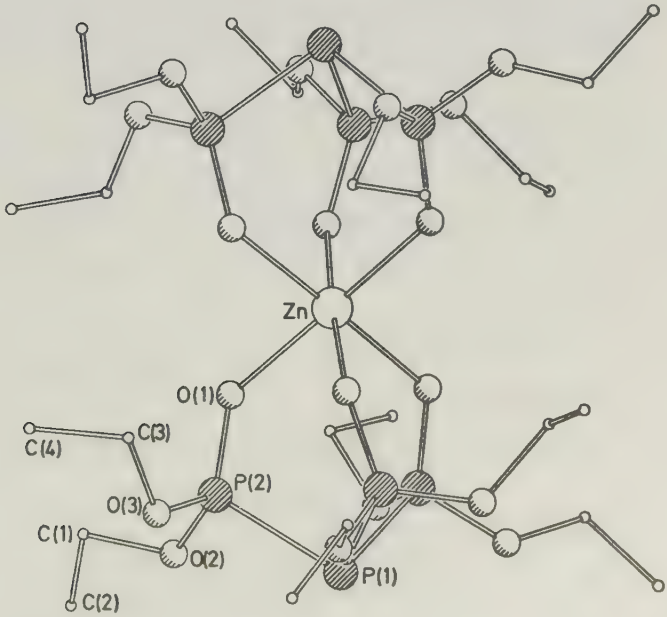


Abb. 20: Struktur des $Zn\{P[O=P(OC_2H_5)_2]_3\}_2^{2+}$

E. Experimenteller Teil 1-18

Alle Versuche werden unter Luftausschluß in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Glasgeräte und Lösungsmittel müssen vorher sorgfältig getrocknet werden.

Vorschrift zur Darstellung von 1,2,3,4 und 5

Grundsätzlich lassen sich alle Metallhexafluoroarsenate nach dem für $Zn(SO_2)_x(AsF_6)_2$ (x=2-4) angegebenen Verfahren darstellen [49]. Lediglich die Mengenverhältnisse und die Reaktionszeiten sind zu variieren (1:1,5 und 2 Std. für $AgAsF_6$ bzw. 1:4,5 und 72 Std. für $Ho(SO_2)_x(AsF_6)_3$).

4,58 g (0,07 mol) Zink werden in einen Druckkolben gegeben und bei -78° C 37,4 g (0,22 mol) AsF_5 und 15 ml SO_2 einkondensiert. Unter Rühren wird die Vorlage langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die klare blaue Lösung wird 12 Std. gerührt. Nach dem Entfernen des Schwefeldioxids und des gebildeten AsF_3 im Vakuum erhält man das fast weiße Produkt.

Ausbeute: 39,6 g (99% d. Th.) Schmp: 300°C

$As_2F_{12}O_4S_2Zn$ (571,30)

Ber.: F 39,9 Zn 11,4 %

Gef.: F 39,8 Zn 11,5 %

IR (Nujol): 1330 st, 1150 m, 700 st, 390 st (cm^{-1})

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 6-16 und 18

Die Edukte werden vermischt und in einem Druckkolben auf -78° C abgekühlt und 20-30 ml SO_2 zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur erfolgt weitere Aufarbeitung gemäß den Vorschriften zur Synthese von 6-16 und 18.

Vorschrift zur Darstellung von 6 [86]

1,11 g (3,9 mmol) $AgAsF_6$ und 1,92 g (7,5 mmol) S_8 werden unter Ausschluß von Licht zur Reaktion gebracht. Nach zweistündigem Rühren wird die Lösung filtriert, das Filtrat eingeengt und das weiße Produkt aus SO_2 umkristallisiert.

Zers.-P.: 155° C

IR (Nujol): 712 st, 696 sst, 676 sst (cm^{-1})
Raman: 675 ss, 470 m, 465 st, 437 ss, 223 sst, 162 st
155 sst (cm^{-1})

Vorschrift zur Darstellung von 7 [90]

Die Reaktion wird mit 3,2 g (5,6 mmol) $Zn(SO_2)_2(AsF_6)_2$ und 1,74 g (11,2 mmol) $S(NSO)_2$ durchgeführt. Die Reaktionsmischung wird 12 Std. gerührt und anschließend das SO_2 im Vakuum abgesaugt. Der gebildete gelbe Feststoff wird mehrmals mit Methylenchlorid gewaschen und aus SO_2 umkristallisiert.

Ausbeute: 4,2 g (85 % d. Th.) Zers.-P.: 170° C

$As_2F_{12}N_4O_8S_8Zn$ (883,67)

Ber.: F 25,8 N 6,4 S 28,9 %

Gef.: F 27,1 N 6,7 S 27,9 %

IR (Nujol): 1340 st, 1170 st, 1140 st, 1040 st, 1000 st, 800 ss, 710 st, 660 m (cm^{-1})

Vorschrift zur Darstellung von 8 [91]

Zur Synthese werden 0,8 g (2,7 mmol) $AgAsF_6$ und 1,68 g (10,8 mmol) $S(NSO)_2$ miteinander umgesetzt. Nach zweistündigem Rühren wird die Lösung filtriert und das Filtrat langsam eingeengt. Dabei scheidet sich 8 in Form oranger Kristalle ab.

Schmp: 82-84° C

$Ag_4As_4F_{24}N_{18}O_{24}S_{30}$ (2785,0)

Ber.: F 16,4 N 9,1 %

Gef.: F 16,8 N 10,3 %

IR (Nujol): 1330 s, 1200 st, 1180 st, 1170 st, 720 m, 700 st, 390 st, 365 st (cm^{-1})

Vorschrift zur Darstellung von 9 und 10 [49]

1,71 g (3 mmol) $Zn(SO_2)_2(AsF_6)_2$ oder 1,86 g (3 mmol) $Cd(SO_2)_2(AsF_6)_2$ werden mit 2,8 g (20 mmol) S_3N_2O zur Reaktion gebracht. Die Lösung wird 16 Std. gerührt.

Nach dem Entfernen des SO_2 bleibt ein oranger Feststoff zurück, der mehrmals mit Methylenchlorid gewaschen und anschließend aus Schwefeldioxid umkristallisiert wird.

Ausbeute 9: 3,6 g (95% d. Th.) Schmp.: 110-115° C

Ausbeute 10: 3,7 g (95% d. Th.) Zers.-P: 55° C

$As_2F_{12}N_{12}O_6S_{18}Zn$	(1284,33)		
Ber.:	F 17,8	N 13,1	S 44,9 %
Gef.:	F 18,7	N 13,0	S 43,6 %
$As_2CdF_{12}N_{12}O_6S_{18}$	(1331,36)		
Ber.:	F 17,1	N 12,6	S 43,3 %
Gef.:	F 16,0	N 11,6	S 39,5 %

IR von 9 (Nujol): 1050 sst, 990 st, 920 st, 740 st, 700 sst, 670 st, 505 m, 395 st (cm^{-1})

IR von 10 (Nujol): 1060 st, 1020 st, 990 st, 920 st, 740 st, 700 sst, 680 st, 505 st, 395 sst (cm^{-1})

Vorschrift zur Darstellung von 11 [98]

Zur Darstellung von 11 werden 1,0 g (3,3 mmol) $AgAsF_6$ und 1,0 g (7,1 mmol) S_3N_2O miteinander umgesetzt. Die Lösung wird 4 Std. gerührt und filtriert. Beim Einengen des Filtrats bilden sich gelbe Kristalle.

Ausbeute: 1,7 g (90 % d. Th.) Zers.-P.: 84° C

$AgAsF_6N_4O_2S_6$ (577,18)

Ber.: F 19,8 S 33,3 %

Gef.: F 20,0 S 32,3 %

IR (Nujol): 1144 st, 1126 sst, 1000 s, 890 m, 740 m, 695 sst, 500 m, 400 st (cm^{-1})

Vorschrift zur Darstellung von 12

2,0 g (3,5 mmol) $Ni(SO_2)_2(AsF_6)_2$ und 2,94 g (21 mmol) S_3N_2O werden zur Reaktion gebracht. Nach einstündigem Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum abgesaugt, der gelbe Rückstand mehrmals mit Methylenchlorid gewaschen und aus SO_2 umkristallisiert.

Ausbeute: 4,42 g (99% d. Th.) Schmp.: 140-143° C

$As_2F_{12}N_{12}NiO_6S_{18}$ (1277,35)

Ber.: F 17,8 N 13,2 S 45,1 %

Gef.: F 18,1 N 13,1 S 42,9 %

IR (Nujol): 1060 sst, 1025 sst, 990 m, 930 st, 750 st, 700 sst, 680 m, 530 s, 510 m, 400 sst, 370 m (cm^{-1})

Vorschrift zur Darstellung von 13

Die Reaktion wird mit 0,46 g (0,5 mmol) $Ho(SO_2)_2(AsF_6)_3$ und 0,71 g (5 mmol) S_3N_2O durchgeführt. Die Reaktionslösung wird 24 Std. gerührt und anschließend das SO_2 abgetrennt. Zum Entfernen von unumgesetztem S_3N_2O wird der dunkelrote Rückstand mehrmals aus Schwefeldioxid umkristallisiert.

Zers.-P: 74° C

$As_3F_{18}HoN_{16}O_8S_{24}$ (1853,25)

Ber.: F 18,5 N 12,1 %

Gef.: F 18,9 N 12,3 %

IR (Nujol): 1060 sst, 1020 sst, 990 m, 925 st, 740 st, 700 sst, 510 m, 400 st (cm^{-1})

Vorschrift zur Darstellung von 14 [103]

Es werden 1,0 g (1,8 mmol) $Zn(SO_2)_2(AsF_6)_2$ und 1,3 g (10,8 mmol) S_2N_2CO miteinander umgesetzt. Nach vierundzwanzigstündigem Rühren wird die Lösung filtriert, der weiße Rückstand mehrmals mit CH_2Cl_2 gewaschen und anschließend aus SO_2 umkristallisiert.

Ausbeute: 2,0 g (95,5% d. Th.) Schmp.: 150° C

$As_2C_6F_{12}N_{12}O_6S_{12}Zn$ (1164,09)

Ber.: C 6,2 F 19,6 %

Gef.: C 6,2 F 19,3 %

IR (Nujol): 1560 sst, 1140 st, 1000 sst, 940 m, 800 st, 700 sst (cm^{-1})

Raman: 1148 m, 1000 m, 945 sst, 805 sst, 690 st, 660 st, 650 sst, 630 st, 562 st, 488 s, 444 s, 424 st, 380 s, 230 s, 147 st (cm^{-1})

Vorschrift zur Darstellung von 15

Zur Reaktion gebracht werden 2,0 g (6,7 mmol) $AgAsF_6$ und 1,62 g (13 mmol) S_2N_2CO. Die Reaktionslösung wird 12 Std. gerührt, stark eingeengt, der entstandene Niederschlag abgetrennt und nach Reinigung mit Methylenchlorid aus SO_2 umkristallisiert.

Ausbeute: 2,9 g (90 % d. Th.) Zers.-P.: 135° C

$Ag_3As_3C_7F_{18}N_{14}O_7S_{14}$ (1731,36)

Ber.: C 4,9 F 19,8 %

Gef.: C 4,8 F 19,8 %

IR (Nujol): 1650 st, 1060 m, 990 st, 790 st, 700 sst (cm^{-1})

Raman: 883 s, 830 sst, 691 st, 577 s, 543 m, 512 sst, 438 m, 299 m (cm^{-1})

Vorschrift zur Darstellung von 16 [109]

Zur Synthese von 16 werden 1,44 g (4,8 mmol) $AgAsF_6$ mit 2,1 g (9,7 mmol) $S_4N_4O_2$ umgesetzt. Nach zwanzigstündigem Rühren wird die Mischung filtriert. Beim Einengen des Filtrats erhält man das Produkt in Form oranger Kristalle.

Ausbeute: 2,7 g (96 % d. Th.) Schmp.: 152-153° C

$AgAsF_6N_{16}O_8S_{16}$ (1159,97)

Ber.: F 9,8 N 19,3 %

Gef.: F 9,5 N 20,2 %

Vorschrift zur Darstellung von 17 [112]

1,02 g (1,6 mmol) $Zn(SO_2)_3AsF_6)_2$ und 2,0 g (5,4 mmol) $P_2(C_6H_5)_4$ werden bei Raumtemperatur zu 50 ml $C_2F_3Cl_3$ gegeben und 16 Std. gerührt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals aus Methylenchlorid/n-Heptan umkristallisiert.

Ausbeute: 1,5 g (50 % d. Th.)

$C_{72}H_{60}As_2F_{12}O_6P_6Zn$ (1649,4)

Ber.: F 13,8 P 11,2 %

Gef.: F 14,1 P 10,6 %

^{31}P-NMR (CH_2Cl_2): δ + 42,0 ppm (Standart: 85% H_3PO_4)

IR (Nujol): 1595 m, 1440 sst, 1215 sst, 1200 m, 1130 st, 1110 m, 950 sst, 750 m, 735 st, 700 sst, 685 sst (cm^{-1})

Vorschrift zur Darstellung von 18 [112)]

0,57 g (0,9 mmol) $Zn(SO_2)_3(AsF_6)_2$ und 1,33 g (3,00 mmol) $P\left[O{=}P(OC_2H_5)_2\right]_3$ werden zur Reaktion gebracht. Nach achtundvierzigstündigem Rühren wird das SO_2 im Vakuum abgesaugt und der leicht gelbe, wachsartige Rückstand durch mehrmaliges Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 gereinigt.
Ausbeute: 1,26 g (95 % d. Th.) Zers.-P.: 135° C

^{31}P-NMR (CH_2Cl_2): δ_{P_A} - 100,5 ppm (P_A=P der KZ3) (Standart 85% H_3PO_4)
δ_{P_B} + 26,9 ppm (P_B=P der KZ4)

IR (Nujol): 1390 m, 1280 m, 1260 m, 1180 st, 1160 st, 1100 m, 1020 sst, 940 st, 820 s, 800 s, 780 m, 740 s, 700 sst, 600 st, 400 st (cm^{-1})

F. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Koordinationsverhalten acyclischer und cyclischer Verbindungen der 5. und 6. Hauptgruppe mit Übergangsmetallhexafluoroarsenaten untersucht.
Es gelang die Darstellung eines Silber-Schwefel-Komplexes [86], bei dem das S_8 1,3-gebunden an Silber vorliegt.

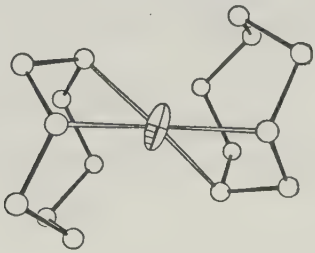


Abb. (21): $Ag(S_8)_2^+$

Schwefeldiimid- und Schwefeloximidgruppen sind dem Schwefeldioxid isoelektronisch und isostrukturell. Verbindungen mit diesen Bauteilen sollten deshalb in der Lage sein, wie SO_2 an Lewis-Säuren zu koordinieren.
Bei der Umsetzung des $S(NSO)_2$ [33,34] mit $Zn(SO_2)_x(AsF_6)_2$ (x = 2-4) erhielten wir ein kristallines Polymer [90], in dem der Ligand über Sauerstoff an das Zink gebunden ist.

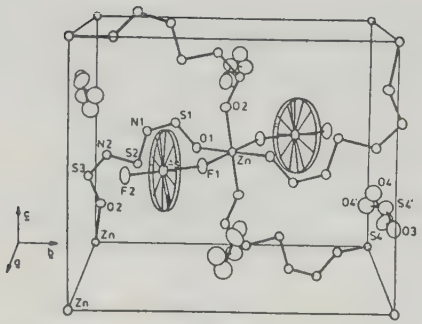


Abb.(22): $Zn\left[S(NSO)_2\right]_2(SO_2)_2(AsF_6)_2$

Im $Ag_4\left[S(NSO)_2\right]_9(SO_2)_3(AsF_6)_4$ [91] sind unterschiedlich koordinierte Ag-Kationen über $(S(NSO)_2$ miteinander verknüpft.

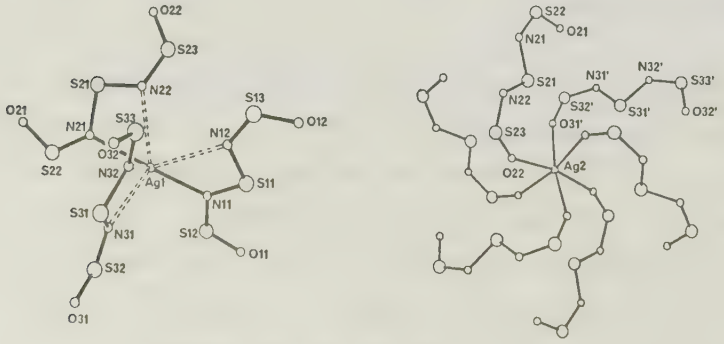


Abb.(23): Ag(1) und Ag(2) von Verbindung 8

Die Ausbildung von Silber-Stickstoff-Bindungen bei der

Umsetzungen von Verbindungen mit -NSO- und -NSN-Einheiten mit $Ag(AsF_6)$ konnte auch im Falle des S_3N_2O [98]

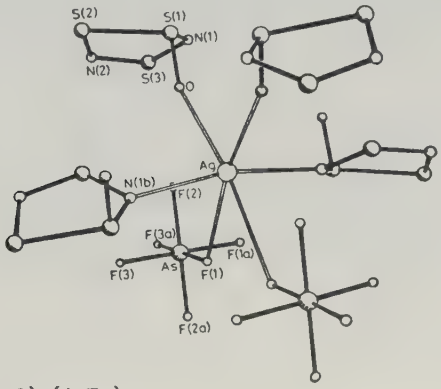


Abb.(24): $Ag(S_3N_2O)_2(AsF_6)$

und des $S_4N_4O_2$ [109] beobachtet werden.

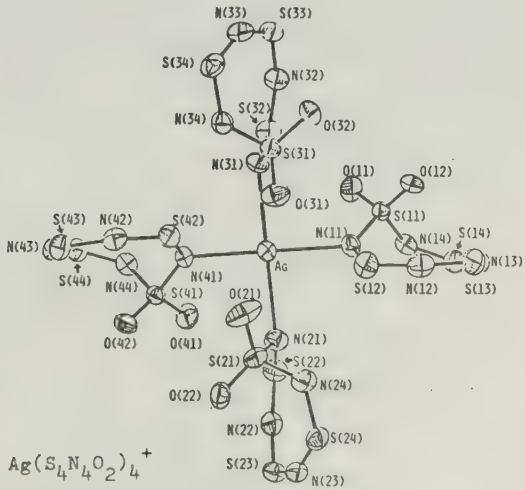


Abb.(25): $Ag(S_4N_4O_2)_4^+$

Es fällt auf, daß in diesen Verbindungen bevorzugt der Stickstoff am Ende eines π-Systems an das Silber koordiniert,

während bei den Reaktionen des S_3N_2O [30,31] mit $Ni(SO_2)_x(AsF_6)_2$, mit $Ho(SO_2)_x(AsF_6)_3$, mit $Zn(SO_2)_x(AsF_6)_2$ [49] und mit $Cd(SO_2)_x(AsF_6)_2$ [49] (x=2-4) jeweils nur Metall-Sauerstoff-bindungen zu beobachten waren, wobei eine hohe Koordination am Metall zu verzeichnen war (KZ=6 für Ni, Zm und Cd; KZ=8 für Ho)

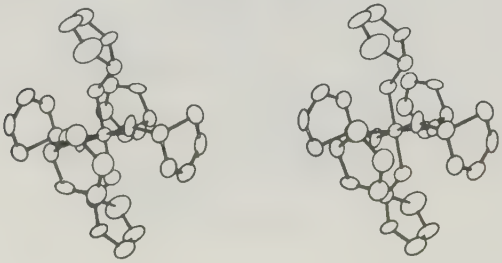


Abb.(26): $Zn(S_3N_2O)_6^{2+}$

Das dem S_3N_2O ähnliche S_2N_2CO [35] koordiniert ebenfalls über Sauerstoff an Zink [103],

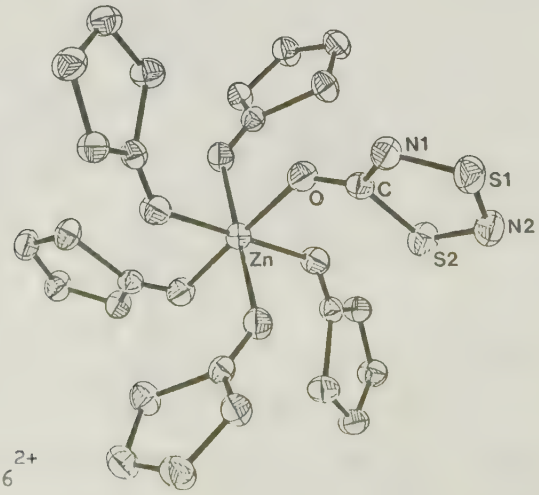


Abb.(27): $Zn(S_2N_2CO)_6^{2+}$

während die Bindungsverhältnisse im $Ag_3(S_2N_2CO)_7(AsF_6)_3$ aufgrund der nicht zu lösenden Röntgenstruktur ungeklärt sind.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Möglichkeit der Oxidation von Di- und Polyphosphanen mit SO_2 in Gegenwart von Zn^{2+}- Ionen untersucht.

Es konnte durch vergleichende Umsetzung von $(C_6H_5)_4P_2$ [78] und $(C_6H_5)_4P_2O_2$ [78] mit $Zn(SO_2)_x(AsF_6)_2$ (x=2-4) in $C_2F_3Cl_3$ bzw. flüssigem SO_2 gezeigt werden, daß das Diphosphan zum Diphosphandioxid oxidiert wird und über Sauerstoff an Zink koordiniert [112].

$$P_2(C_6H_5)_4 + Zn(SO_2)_3(AsF_6)_2 \longrightarrow Zn(O_2P_2(C_6H_5)_4)_3(AsF_6)_2 + 3S \qquad \underline{24}$$

Die Oxidation des $P_4O_3(OC_2H_5)_6$ [81] an dem 3-fach koordinierten Phosphoratom gelang nicht. Offensichtlich war die Bildung des stabilen $Zn\{P[O=P(OC_2H_5)_2]_3\}_2(AsF_6)_2$ [112] unter Ausbildung von Zink-Sauerstoff-Bindungen begünstigt.

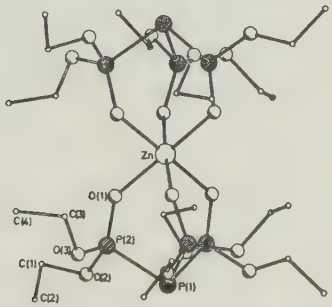


Abb.(28): $Zn\{P[O=P(OC_2H_5)_2]_3\}_2^{2+}$

Die einmal gebildete Zn-O-P-Bindung erscheint ausgesprochen stabil, da es nicht gelingt, die Tetraphenyldiphosphandioxide durch Wasser abzuspalten.
Die neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalysen, IR-, Raman- und NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie vor allem durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.

G. Literaturverzeichnis

1 A. Gregory; J. Pharm. 21, 315 (1835)
22, 301 (1835)

2 R. J. Gillespie, D.R. Slim, J. D. Tyler; J. Chem. Soc. Chem. Comm. 253 (1977)

3 M. Goehring; Chem. Ber. 80, 110 (1947)

4 C. Lu, J. Donohue; J. Am. Chem. Soc. 66, 818 (1944)

5 D. Clark; J. Chem. Soc. 1615 (1952)

6 B. D. Sharma, J. Donohue; Acta Cryst. 16, 891 (1963)

7 O. C. M. Davis; J. Chem. Soc. 1575 (1906)

8 H. Wölbling; Z. anorg. allg. Chem. 57, 281 (1908)

9 R. C. Paul, C. L. Arora, J, Kishore, K. C. Malhotra; Aust. J. Chem. 24, 1627 (1971)

10 Å. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky, N. Amin, O. Petersen; Z. anorg. allg. Chem. 440, 119 (1978)

11 D. K. Padma, A. R. Vasudeva Murthy; J. Sci. Ind. Res. 35, 313 (1976)

12 I. Haiduc; The Chemistry of Inorganic Ring Systems, Wiley Interscience 2, 912 (1970)

13 U. Thewalt; Angew. Chem. 88, 807 (1976)

14 U. Thewalt; Z. Naturforsch. 35b, 855 (1980)

15 U. Thewalt; Z. anorg. allg. Chem. 462, 221 (1980)

16 D. Neubauer, J. Weiß ; Z. anorg. allg. Chem. 303, 28 (1960)

17 P. J. Ashley, E. G. Torrible; Can. J. Chem. 47, 2587 (1969)

18 E. E. Aynsley, W. A. Campbell; J. Chem. Soc. 832 (1957)

19 A. J. Banister, J. A. Durrant, J. Rayment, H. M. M. Shearer; J. Chem. Soc. Dalton 928 (1976)

20 C. H. Chan, F. P. Olsen; Inorg. Chem. 11, 2836 (1972)

21 H. H. Chang, B. Weinstein; J. Chem. Soc. Perkin 1601 (1977)

22 B. Cohn, T. R. Hooper, D. Hugill, R. D. Peacock;
Nature (London) 207, 748 (1965)

23 M. G. B. Drew, D. H. Templeton, A. Zalkin;
Inorg. Chem. 6, 1906 (1967)

24 H. G. Heal; Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 15, 375 (1972)

25 R. L. Patton, W. L. Jolly; Inorg. Chem. 8, 1392 (1969)

26 K. J. Wynne, W. L. Jolly; Inorg. Chem. 6, 107 (1967)

27 G. G. Alange, A. J. Banister; J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 203 (1978)

28 J. Anhaus; persönliche Mitteilung

29 U. Thewalt, M. Burger; Angew. Chem. 94, 646 (1982)

30 H. W. Roesky, H. Wiezer; Angew. Chem. 87, 254 (1975)

31 H. W. Roesky, W. Schaper, O. Petersen, T. Müller;
Chem. Ber. 110, 2695 (1977)

32 H. W. Roesky, M. Kuhn, J. W. Bats; Chem. Ber. 115,
3025 (1982)

33 M. Goehring, J. Heinke; Z. anorg. allg. Chem. 272, 297 (1953)

34 D. A. Armitage, A. W. Sinden; Inorg. Chem. 11, 1151 (1972)

35 H. W. Roesky, E. Wehner; Angew. Chem. 87, 521 (1975)

36 H. W. Roesky, E. Wehner, E. J. Zehnder, H. J. Deiseroth,
A. Simon; Chem. Ber. 111, 1670 (1977)

37 H. W. Roesky, E. Wehner; Z. Naturforsch. 36b, 1247 (1981)

38 A. Gieren, B. Dederer, R. Martin, F. Schanda, H. W. Roesky,
M. Eiser; Chem. Ber. 113, 3904 (1980)

39 K. Brodersen; Chem. in unserer Zeit, 16, 23 (1982)

40 M. D. Miro, A. G. Mac Diarmid, A. J. Heeger, H. F. Garito,
C. K. Chiang, A. J. Schultz, J. M. Williams;
J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 1351 (1978)

41 A. J. Schultz, J. M. Williams, N. D. Miro, A. G. Mac Diarmid, A. J. Heeger; Inorg. Chem. 17 646 (1978)

42 R. Mews; Angew. Chem. 87, 669 (1975)

43 R. Mews, O. Glemser; Angew. Chem. 87, 208 (1975)

44 R. Mews; J. Chem. Soc. Chem. Comm. 278 (1979)

45 B. Buß, P. G. Jones, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick; Angew. Chem. 91, 253 (1979)

46 G. Hartmann, P. G. Jones, R. Mews, G. M. Sheldrick; Z. Naturforsch. 35b, 1191 (1980)

47 B. Buß, W. Clegg, G. Hartmann, P. G. Jones, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick; J. Chem. Soc. Dalton, 61 (1981)

48 A. A. Wolf, H. J. Emeléus; J. Chem. Soc. 1050 (1950)

49 H. W. Roesky, M. Thomas, J. W. Bats, H. Fuess; Inorg. Chem. im Druck

50 L. Dannude, P. A. Dean; J. Organomet. Chem. 168, 123 (1979)

51 P. A. Dean; J. Fluor. Chem. 5 499 (1975)

51a C. D. Desjardins, J. Passmore; J. Fluor. Chem; 6, 379 (1975)

52 R. R. Ryan, G. J. Kubas, D. C. Moody, P. G. Eller; Structure and Bonding 46, Inorganic Chemistry, Springer Verlag 1981

53 P. Dapporto; Inorg. Chem. 15, 2768 (1976)

54 D. C. Moody, R. R. Ryan; Inorg. Chem. 18, 223 (1979)

55 D. C. Moody, R. R. Ryan, A. C. Larson; Inorg. Chem. 18, 227 (1979)

56 L. Mealli; Inorg. Chem. 17, 3021 (1978)

57 C. D. Cook, G. S. Janhal; J. Am. Chem. Soc; 89,3066 (1967)

58 S. J. La Planca, J. A. Ibers; Inorg. Chem. 5, 409 (1966)

59 D. C. Moody, R. R. Ryan; Inorg. Chem. 16, 2473 (1977)

60 R. D. Wilson, J. A. Ibers; Inorg. Chem. 17 2163 (1978)

61 D. C. Moody, R. R. Ryan; J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1230 (1980)

62 G. Ebers; Papyros Ebers, Leipzig 1875

63 M. Rosenberg; Geschichte der Goldschmiedekunst auf technischer Grundlage, Abt. Niello, Bd. 2, Tl. I, Seite 25, Darmstadt 1924

64 R. C. Thompson; A dictionary of assyrian chemistry and geology, Seite 38, Oxford 1936

65 M. Diehl; Dissertation, Frankfurt am Main 1978

66 K. Vrieze, G. v. Koten; Red. J. Royal Neth. Chem. Soc. 99, 145 (1980)

67 D. M. P. Mingos; Trans. Metal. Chem. 3, 1 (1978)

68 J. Weiß; Z. Naturforsch. 16b, 477 (1961)

69 R. Steudel, J. Steidel, N. Rautenberger; Z. Naturforsch. 35b, 792 (1980)

70 E. Wehner; Dissertation; Frankfurt am Main 1979

71 H. W. Roesky, W. Grosse Böwing, I. Rayment, H. M. M. Shearer; J. Chem. Soc. Chem. Comm. 735 (1975)

72 H. W. Roesky; Z. Naturforsch. 31b, 680 (1976)

73 M. Witt; Dissertation, Frankfurt am Main 1980

74 W. Schaper; Dissertation, Frankfurt am Main 1977

75 F. A. Cotton, G. Wilkinson; Anorganische Chemie, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1974

76 L. Maier; Angew. Chem. 71, 575 (1959)
L. Maier; Chem. Ber. 94, 3034 (1961)

77 C. Dörke; Chem. Ber. 21, 1509 (1888)

78 W. Kuchen, H. Buchwald; Chem. Ber. 91, 2871 (1958)

79 L. Maier; J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 275 (1962)

80 K. Issleib, W. Seidel; Chem. Ber. 92, 2681 (1959)

81 D. Weber, E. Fluck; Z. Naturforsch. 30b, 60 (1975)

82 R. Steudel, H. H. Mäusle, D. Rosenbauer, H. Möckel, T. Freyholdt; Angew. Chem. 93, 402 (1981)

83 A. Müller, E. Diemann, R. Josten, H. Bögge; Angew. Chem. 93, 957 (1981)

84 T. E. Wolff, P. P. Power, R. B. Frankel, R. H. Holm; J. Am. Chem. Soc. 102, 4694 (1980)

85 G. Christen, C. D. Garner, R. M. Müller, C. E. Hohnsen, J. D. Rush; J. Chem. Soc. Dalton, 2363 (1980)

86 H. W. Roesky, M. Thomas, J. Schimkowiak, P. G. Jones, W. Pinkert, G. M. Sheldrick; J. Chem. Soc. Chem. Comm. 895 (1982)

87 Y. Watanabe; Acta Cryst. B 30, 1396 (1974)

88 D. E. Sands; J. Am. Chem. Soc. 87, 1396 (1965)

89 H. W. Roesky, W. Schaper; Chem. Ber. 107, 3451 (1975)

90 H. W. Roesky, M. Thomas, J. W. Bats, H. Fuess; Inorg. Chem. im Druck

91 H. W. Roesky, M. Thomas, P. G. Jones, W. Pinkert, G. M. Sheldrick; J. Chem. Soc. Dalton, zur Veröffentlichung

92 A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews; Acta Cryst. A 24, 351 (1968)

93 International Tables for X-Ray Crystallograhy, Vol IV, Kynoch Press, Birmingham 1974

94 V. Wilhelm, R. Hoppe; Z. anorg. allg. Chem. 414, 120 (1975)

95 R. Hoppe, V. Wilhelm, B. Müller; Z. anorg. allg. Chem. 392, 1 (1972)

96 H. Henkel, R. Hoppe; Z. anorg. allg. Chem. 359, 160 (1968)

97 B. V. Bukvetskii, S. A. Polishchuk, V, I. Simonovy; Sov. Phys. Kristall. Engl. Ed. 18, 600 (1973)

98 H. W. Roesky, M. Thomas, J. Schimkowiak, M. Schmidt, M. Noltemeyer, G. M Sheldrick; J. Chem. Soc. Chem. Comm. 790 (1982)

99 R. L. Sass, J. Donohue; Acta Cryst. 11, 497 (1958)

99a R. Gleiter; Angew. Chem. 93, 442 (1981)

100 J. W. Bats, H. Fuess, M. Diehl, H. W. Roesky; Inorg. Chem. 11, 3031 (1980)

101 J. W. Bats, H. Fuess; Acta Cryst. B 35, 692 (1979)

102 R. B. Penland, S. Mizushina, C. Currans, J. V. Quagliano; J. Am. Chem. Soc. 79, 1575 (1957)

103 H. W. Roesky, M. Thomas, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick; Angew. Chem. im Druck

104 M. Noltemeyer; persönliche Mitteilung

105 H. W. Roesky, M. Witt, J. W. Bats, H. Fuess, F. J. Baltá Callejá, F. Ania; Z. anorg. allg. Chem. 458, 225 (1979)

106 H. W. Roesky, M. Witt, B. Krebs, H. J. Korte; Angew. Chem. 91, 444 (1979)

107 H. W. Roesky, M. Witt, B. Krebs, G. Henkel, H. J. Korte; Chem. Ber. 114, 201 (1981)

108 H. W. Roesky, M. Witt, J. Schimkowiak, M. Schmidt, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick; Angew. Chem. 94, 541 (1982)

109 H. W. Roesky, M. Thomas, H. G. Schmidt, W. Clegg, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick; J. Chem. Soc. Dalton, im Druck

110 W. Clegg; Acta Cryst. A 37, 22 (1981)

111 E. Fluck, H. Binder; Angew. Chem. 77, 381 (1965)

112 H. W. Roesky, H. Djarrah, M. Thomas, B. Krebs, G. Henkel; Z. Naturforsch. zur Veröffentlichung

113 D. Rogers; Acta Cryst. A 37, 734 (1981)

114 S. N. Nabi; J. Chem. Soc. Dalton, 1152 (1977)

114a M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, S. N. Nabi; J. Chem. Soc. Dalton, 355 (1980)

115 H. W. Roesky; Chem. f. Labor und Betrieb, 30, 291 (1979)

116 R. Steudel; Angew. Chem. 87, 683 (1975)

117 M. Schmidt; Angew. Chem. 85, 474 (1973)

118 T. Bjorvatten; Acta Chem. Scand. 16, 749 (1962)

119 T. Bjorvatten, O. Hassel, A. Lindheim; Acta Chem. Scand. 17, 689 (1963)

120 R. Laitinen, J. Steidel, R. Steudel; Acta Chem. Scand. A 34, 687 (1980)

121 M. Witt; persönliche Mitteilung

122 B. Krebs, G. Henkel, S. Pohl, H. W. Roesky; Chem. Ber. 113, 226 (1980)

123 E. A. Robinson; Can. J. Chem. 41, 3021 (1963)

124 K. - F. Tebbe; Z. Anorg. Allg. Chem. 468, 202 (1980)

Veröffentlichungen

1. X-Ray Crystal Structure of Bis(1-oxo1λ^4,2,4λ^4,3,5-trithiadiazol)silverhexafluoroarsenate(V); an Unusual Mode of Co-ordination
   H. W. Roesky, M. Thomas, J. Schimkowiak, M. Schmidt, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick; J. Chem. Soc. Chem. Comm. 790 (1982)
2. Cyclooctasulphur as a Ligand; Preparation and Crystal Structure of $Ag(S_8)_2AsF_6$
   H. W. Roesky, M. Thomas, J. Schimkowiak, P. G. Jones, W. Pinkert, G. M. Sheldrick; J. Chem. Soc. Chem. Comm. 895 (1982)
3. Synthese und Struktur von $Zn(S_2N_2CO)_6(AsF_6)_2$- Schwefel-Stickstoff-Ringe als Liganden in Koordinationsverbindungen
   H. W. Roesky, M. Thomas, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick; Angew. Chem. 94, 861 (1982)
4. Preparation and Crystal Structure of $Zn(S_3N_2O_2)_2(AsF_6)_2(SO_2)_2$
   H. W. Roesky, M. Thomas, J. W. Bats, H. Fuess; Inorg. Chem. im Druck
5. Oxidationsreaktionen von Phosphanen mit Schwefeldioxid
   H. W. Roesky, H. Djarrah, M. Thomas, B. Krebs; Z. Naturforsch. im Druck
6. Silver(I)-tetrakis(Tetrasulphur-tetranitrogen-dioxide) Hexafluoroarsenate(V)
   H. W. Roesky, M. Thomas, H. G. Schmidt, W. Clegg, M. Noltemeyer, G. M.Sheldrick; J. Chem. Soc. Dalton.im Druck

7. Preparation and Crystal Structure of Polymeric Bis(thionylimino)sulphur Complex of Silver(I): $\{Ag_4[S(NSO)_2]_9\}(AsF_6)_4(SO_2)_3$

   H. W. Roesky, M. Thomas, P. G. Jones, W. Pinkert, G. M. Sheldrick; J. Chem. Soc. Dalton. im Druck

8. Polycyclic Coordination Compounds of Zink and Cadmium with Envelope-Shaped Ligands

   H. W. Roesky, M. Thomas, J. W. Bats, H. Fuess; J. Chem. Soc. Dalton. z. Veröffentlichung

Lebenslauf

Manfred Thomas

geboren am 28. März 1952 in Frankfurt am Main

verheiratet seit Mai 1980 mit Edith Thomas, geb. Reith

Eltern: Rudolf Thomas, Amtsinspektor i. R.

Therese Thomas, geb. Weitershagen, Hausfrau

1958-1963	Theobald-Ziegler-Schule
	Frankfurt-Preungesheim
1963-1968	Bornheimer Realschule
	Frankfurt-Bornheim
1968-1971	Klinger-Schule
	Frankfurt-Bornheim
Juni 1971	Abitur
Okt. 1971-	Zeitsoldat bei der Luftwaffe
Juni 1973	in Ulm und Schöneck, Hessen
WS 1973/74	Chemiestudium an der Joh. W. Goethe
	Universität Frankfurt am Main
Juni 1976	Vordiplom
Dez. 1978	mündliche Diplom-Hauptprüfung
Dez. 1978-	Anfertigung der Diplomarbeit unter
Aug. 1979	Leitung von Prof. Dr. H. W. Roesky
Okt. 1979-	Anfertigung der vorliegenden Dissertation
Aug. 1982	unter Leitung von Prof. Dr. H. W. Roesky

Akademische Lehrer:

Becker, Bock, Brehm, Comes, Diebler, Fritz, Girke, Grabner, Hainer, Hartmann, Heldt, Hensen, Kelm, Kessler, Kiefer, König, Leibfritz, Martienssen, Papula, Quinkert, Rehm, Roesky, Sammet, Sterzel, Stohrer, tom Dieck, Trömel, Wagner, Wilk